

**Strukturelle Änderungen
in dünnen amorphen
Zr-Al-Ni-Cu- und
Ta-Si-N-Schichten**

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Matthias Bicker

aus Detmold

Göttingen 2000

D7

Referent: Priv.-Doz. Dr. U. Geyer

Korreferent: Prof. Dr. H. Teichler

Tag der mündlichen Prüfung: 21.06.2000

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Experimentelles.....	6
2.1	Probenpräparation.....	6
2.2	Messung mechanischer Spannungen	9
2.3	Auflösungsvermögen der Apparatur.....	16
2.3.1	Vergleich mit kapazitiven und anderen optischen Meßmethoden	17
3	Relaxation mechanischer Spannungen in a-Zr-Al-Ni-Cu-Schichten.....	19
3.1	Schichtpräparation und Charakterisierung.....	19
3.1.1	Herstellung der Sputtertargets.....	19
3.1.2	Strukturanalyse der Legierungstargets und der Schichten	20
3.1.3	Analyse der Schichtzusammensetzung	22
3.2	Intrinsische Spannungen	27
3.2.1	Messungen intrinsischer Spannungen	27
3.2.2	Modelle für Druckspannungen.....	32
3.2.2.a	Oberflächeninduzierte Spannungen	32
3.2.2.b	Einfluß von inertem Gas und Restgasanteil.....	33
3.2.2.c	Atomic Peening - Modell.....	33
3.2.3	Diskussion der intrinsischen Druckspannungen	36
3.2.4	Zugspannungsmodelle	37
3.2.4.a	Korngrenzenrelaxationsmodell.....	37
3.2.4.b	Kornwachstum	37
3.2.4.c	Einfriermodell	37
3.2.5	Diskussion der inneren Zugspannungen	38
3.3	Mechanische Spannungen bei zeitlich linearer Temperaturerhöhung	38
3.3.1	Berechnung von thermischen Spannungen	38
3.3.2	Messung thermischer Spannungen.....	39
3.3.3	Spannungsrelaxation	41
3.3.3.a	Strukturelle Relaxation in amorphen Legierungen	41
3.3.3.b	Messung der Spannungsrelaxation	42

3.3.3.c	Vergleich von Spannungs- und kalorimetrischen Messungen	44
3.3.3.d	Diskussion der Spannungsrelaxation	48
3.4	Kristallisation.....	50
3.4.1	Spannungsänderungen bei Kristallisation	50
3.4.2	Strukturanalyse vor und nach der Kristallisation	51
3.4.3	Diskussion der Spannungsänderungen bei der Kristallisation	53
3.5	Viskositätsmessungen	55
3.5.1	Berechnung der Viskosität aus der isothermen Spannungsrelaxation	55
3.5.2	Viskosität der Zr-Al-Ni-Cu – Schichten	58
3.5.3	Auswertung und Diskussion der Viskositätsmessungen.....	60
4	Entmischung und Nanokristallisation in amorphen Ta-Si-N-Schichten.....	63
4.1	Herstellung amorpher Ta-Si-N-Schichten	64
4.1.1	Reaktives Magnetronspütern.....	64
4.1.2	RBS-Analyse.....	65
4.2	Mechanische Spannungen in amorphen Ta ₄₁ Si ₁₁ N ₄₈ -Schichten	69
4.2.1	Intrinsische Spannungen	69
4.2.2	Spannungsrelaxation	70
4.3	Strukturanalyse	72
4.3.1	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und EDX-Analyse	72
4.3.2	Röntgendiffraktometrie	78
4.4	Röntgenkleinwinkelstreuung und Kontrastvariation	80
4.4.1	Theoretische Grundlagen	80
4.4.1.a	Strukturanalyse mit Kleinwinkelstreuung (SAXS).....	80
4.4.1.b	Kontrastvariation mit Synchrotronstrahlung (ASAXS).....	82
4.4.2	Experimentelles zur Kleinwinkelstreuung	83
4.4.3	Temperaturabhängigkeit der Entmischung und Nanokristallisation.....	84
4.4.3.a	SAXS-Messungen.....	84
4.4.3.b	Verschiebung der Ta-L _{III} -Absorptionskante	86
4.4.3.c	Messung mit anomaler Kleinwinkelstreuung (ASAXS).....	87
4.4.4	Vergleich der Größen der Strukturen.....	90
4.4.5	Zeitabhängigkeit der Entmischung	91
4.4.6	Kleinwinkelneutronenstreuung	94
4.5	Diskussion der Untersuchungen an den Ta-Si-N-Schichten.....	96

5	Zusammenfassung.....	103
6	Anhang.....	110
6.1	Berechnung relativer Volumenänderungen	110
6.2	Berechnung der Viskosität dünner Schichten aus der Spannungsrelaxation	110
7	Literaturverzeichnis	112

1 Einleitung

Die Entdeckung und Untersuchung von metallenen Gläsern begann erst in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts [1] während die Herstellung klassischer Gläser eine sehr alte Technologie ist, die in schriftlichen Aufzeichnungen zuerst um 650 v. Chr. erwähnt wurde [2]. Die ersten metallenen Gläser wurden von Kramer, Buckel und Hilsch als dünne Schichten durch Kondensation und schnelles Abschrecken aus der Gasphase hergestellt [1]. Das erste massive metallene Glas Pd-Ni-P („bulk metallic glass“) wurde 1982 von Drehman erwähnt [3] und ab 1990 kamen einige neue Legierungen mit sehr guten Glasbildungseigenschaften hinzu, wie die „Inoue-Gläser“ Zr-Ni-Al [4], Mg-Y-Cu [5], Zr-Ni-Al-Cu [6], Pd-Ni-Cu-P [7], [8] und die „Johnson-Gläser“ Zr-Ti-Ni-Cu-Be, Zr-Ti-Ni-Cu [9], [10], [11]. Für technologische Anwendungen und wissenschaftliche Fragestellungen sind sowohl massive metallene Gläser als auch dünne amorphe Schichten von Interesse. Materialien aus massiven metallenen Gläsern können durch Spritzgußverfahren einfach in der gewünschten Form hergestellt werden. Eine weitere besondere Eigenschaft dieser Materialien ist, daß deren elastischer Bereich sehr weit ausgedehnt ist. Aus wissenschaftlicher Sicht bieten die vielkomponentigen metallenen Legierungen den Vorteil, daß erstmals Untersuchungen der stark unterkühlten Schmelze in der Nähe des Glasübergangs möglich werden. Interessante technologische und wissenschaftliche Fragestellungen für massive metallene Gläser werden in [12], [11] zusammengefaßt.

Auch für dünne amorphe Schichten gibt es interessante Anwendungen. Ein Beispiel stammt aus dem Gebiet der Halbleitertechnologie. Für die Herstellung und Anwendungen von elektronischen Schaltkreisen bei hohen Temperaturen werden stabile Diffusionsbarrieren benötigt, die eine Interdiffusion von Atomen der Leiterbahn und des Halbleiters verhindern. Die Stabilität von polykristallinen dünnen Schichten als Diffusionsbarrieren wird häufig durch eine Diffusion entlang von Korngrenzen eingeschränkt. Diese Einschränkung ist bei amorphen dünnen Schichten nicht gegeben, weil diese keine Korngrenzen besitzen. Ternäre dünne amorphe Ti-Si-N- und Ta-Si-N-Schichten zeichnen sich durch eine besonders hohe Stabilität als Diffusionsbarrieren zwischen Cu- oder Al- Leiterbahnen und auf Silizium basierenden integrierten Schaltkreisen aus [13], [14], [15], [16]. Für wissenschaftliche Untersuchungen ergeben sich Fragestellungen nach den Ursachen für die Stabilität von Diffusionsbarrieren und den damit verknüpften Mechanismen, die zu einem Versagen der Barrieren führen [17], [18].

Während viele Untersuchungen physikalischer Eigenschaften von amorphen Materialien erst an den neu entdeckten massiven Proben möglich geworden sind, soll im folgenden erläutert

werden, welche Möglichkeiten Experimente an dünnen Multikomponentenschichten bieten. In der aktuellen Literatur lassen sich Untersuchungen zur Schichtdickenabhängigkeit der Glasübergangstemperatur von dünnen Polymerschichten finden [19], [20]. Diese Untersuchungen ergeben, daß die Glasübergangstemperatur einer Polymerschicht von deren Dicke abhängt. Für die Dickenabhängigkeit spielt dabei sowohl die Grenzfläche zum Substrat als auch die freie Oberfläche eine wichtige Rolle. Diese Resultate zeigen, daß an dünnen Schichten interessante Fragestellungen zum Glasübergang untersucht werden können. Ein anderer wichtiger Aspekt amorpher Legierungen ist, daß durch strukturelle Relaxation fast alle physikalischen Eigenschaften verändert werden. Eine experimentelle Charakterisierung der Relaxationseigenschaften von metallenen Gläsern ist daher von großer Bedeutung. Die Viskosität und Diffusion kann durch strukturelle Relaxation um einige Größenordnungen verändert werden. Das Volumen des Glases ändert sich dagegen nur um weniger als ein Prozent [21]. Für eine Bestimmung von Volumenänderungen sind verschiedene Methoden verbreitet, wie Positronenvernichtung [22], [23], oder Methoden, bei denen die temperaturabhängige Längenausdehnung gemessen wird [24] [25]. Als eine sehr empfindliche Meßmethode zur Bestimmung von Volumenänderungen ist die Methode der Messung von mechanischen Spannungen in dünnen Schichten anzusehen. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß mit dieser Methode kleine Volumenänderungen in dünnen amorphen Zr-Al-Ni-Cu-Schichten untersucht werden können, die unterhalb der Kristallisationstemperatur T_x durch strukturelle Relaxation und oberhalb von T_x durch Kristallisation und Kornwachstum verursacht sein können.

Im ersten Teil der Arbeit (Kapitel 2 und 3) wird als Schwerpunkt die Untersuchung der Relaxationseigenschaften von dünnen amorphen Zr-Al-Ni-Cu-Schichten durch Messung der temperaturabhängigen mechanischen Spannungen dargestellt.

In Kapitel 2 wird über den Aufbau einer neuen Präparationsanlage zur Herstellung von dünnen amorphen Multikomponentenschichten berichtet. Die Herstellung der dünnen Schichten erfolgt dabei durch Magnetron-Sputtern von Legierungstargets. In Abschnitt 2.2 wird die Konstruktion einer Meßapparatur vorgestellt, mit der in-situ mechanische Spannungen in dünnen Schichten untersucht werden können. Mit der Meßapparatur können zunächst die intrinsischen Spannungen während der Herstellung einer Schicht gemessen werden. Nach der Präparation können die Spannungsänderungen in der Schicht während Heiz- oder Abkühlprozessen oder bei konstanter Temperatur verfolgt werden. Im letzten Teil des Kapitels wird genauer auf das Auflösungsvermögen der Apparatur eingegangen.

In Kapitel 3 folgt zunächst eine Darstellung über die Schichtpräparation sowie eine Beschreibung experimenteller Methoden, die zur Charakterisierung der dünnen Multikomponentenschichten verwendet werden. Anschließend werden Messungen von intrinsischen Spannungen präsentiert, die beim Wachstum der dünnen Zr-Al-Ni-Cu-Schichten auftreten. Die Messungen werden im Zusammenhang mit Druck- und Zugspannungsmodellen aus der Literatur diskutiert. Im nächsten Abschnitt 3.3 werden Spannungsmessungen bei variabler Temperatur beschrieben und gedeutet. Dabei wird zunächst auf die Berechnung von thermischen Spannungen eingegangen. Am Beispiel einer Messung von thermischen Spannungen einer amorphen Multikomponentenschicht wird dann der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient der Schicht bestimmt und die Temperaturabhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten in linearer Näherung berechnet. Der Abschnitt wird in 3.3.3 mit einer Beschreibung und Diskussion von Messungen zur Spannungsrelaxation fortgesetzt. Es werden zunächst Möglichkeiten zur Definition des Begriffes der „strukturellen Relaxation“ angegeben. Die Messungen zur Spannungsrelaxation der Zr-Al-Ni-Cu-Schichten werden mit differentiell-kalorimetrischen Messungen (DSC) verglichen. Dieser Vergleich ergibt eine gute Korrelation zwischen dem Verlauf der Spannungsrelaxation und dem Wärmefluß. Die Spannungsrelaxation unterhalb des Glasübergangs kann durch ein Abbauen von Überschußvolumen erklärt werden. Im Bereich des Glasübergangs wird eine starke Abnahme von Druckspannungen beobachtet, die durch einen Fließprozeß¹ gedeutet wird. In Abschnitt 3.4 wird auf die im Experiment beobachteten geringen Spannungsänderungen bei der Kristallisation eingegangen. Aus der Spannungsmessung wird der Volumenunterschied zwischen einer amorphen und einer kristallinen Multikomponentenschicht abgeschätzt und mit Literaturwerten verglichen. Im letzten Teil dieses Kapitels 3.5 wird erläutert, wie die Viskosität der amorphen Schichten durch Messungen der isothermen Spannungsrelaxation bestimmt werden kann. Der theoretische Ansatz zur Berechnung der Viskosität wird in Anlehnung an die Veröffentlichungen von Witvrouw und Spaepen beschrieben [26], [27]. Es werden schließlich Messungen der isothermen Spannungsrelaxationen in dünnen amorphen Zr-Al-Ni-Cu-Schichten gezeigt. Die aus den Spannungsrelaxationen berechneten Viskositäten werden mit Literaturdaten für dünne amorphe $\text{Pd}_{78}\text{Si}_{22}$ -Schichten und Viskositätsangaben für das massive amorphe Johnson-Glas Vitreloy4 verglichen.

¹ Mit dem Begriff „Fließen“ ist nicht das viskose Fließen („viscous flow“) gemeint sondern eine Verformung, die über Diffusionsprozesse abläuft.

Im zweiten Teil der Arbeit werden Untersuchungen zur Relaxation, Entmischung und Nanokristallisation in dünnen amorphen Ta-Si-N-Schichten vorgestellt und diskutiert. Die Bezugspunkte zum ersten Teil der Arbeit sind neben der ähnlichen Herstellungsmethode der Ta-Si-N-Schichten folgende: Es sind Untersuchungen intrinsischer Spannungen und der Spannungsrelaxation an diesen Schichten erfolgt. Ferner besteht ein Zusammenhang zu den massiven metallenen Gläsern. Frühere Untersuchungen mit Kleinwinkelneutronenstreuung haben gezeigt, daß im massiven metallenen Glasbildner Vitreloy1 eine Entmischung mit einer nachfolgenden Nanokristallisation stattfindet [28], [29]. Aufgrund dieser Resultate ergibt sich die Erwartung, daß bei der Auslagerung von dünnen amorphen Ta-Si-N-Schichten auch eine Entmischung mit nachfolgender Nanokristallisation abläuft, weil die ternären amorphen Schichten ähnliche Eigenschaften wie die massiven metallenen Gläser haben. Zur Untersuchung der Entmischung und Nanokristallisation werden als Methoden Transmissionselektronenmikroskopie, Weitwinkelröntgenbeugung, Kleinwinkelröntgen- und Kleinwinkelneutronenstreuung eingesetzt.

Im ersten Abschnitt 4.1 des zweiten Teils der Arbeit wird über die Herstellung amorpher Ta-Si-N-Schichten durch reaktives Magnetronsputtern berichtet. Als erste Zielsetzung sollten ternäre amorphe Schichten hergestellt werden, deren Zusammensetzung möglichst gut an einer Referenz-Zusammensetzung $\text{Ta}_{40}\text{Si}_{14}\text{N}_{46}$ liegt. Amorphe Schichten mit der Referenz-Zusammensetzung $\text{Ta}_{40}\text{Si}_{14}\text{N}_{46}$ besitzen außerordentlich gute Eigenschaften als Diffusionsbarrieren in elektrischen Kontakten zwischen Silizium und Kupfer sowie zwischen Bi_2Te_3 , das als thermoelektrische Kühlvorrichtung verwendet werden kann, und Kupfer [30]. Es werden RBS-Untersuchungen an Ta-Si-N-Schichten gezeigt, die bei unterschiedlichen Stickstoffpartialflüssen hergestellt worden sind. Durch quantitative Auswertungen der RBS-Spektren werden die Zusammensetzungen der Schichten bestimmt. Die Auswertung ergibt, daß Prozeßparameter gefunden werden können, für die die Referenz-Zusammensetzung gut erreicht wird.

In Abschnitt 4.2 werden Messungen intrinsischer Spannungen und Messungen der Spannungsrelaxation gezeigt. Die temperaturabhängigen mechanischen Spannungen in der Ta-Si-N-Schicht werden bis zu einer Temperatur von 1073 K untersucht.

Es werden in Abschnitt 4.3 Untersuchungen der Nanostruktur gezeigt, die durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX²) und

² Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

Weitwinkelröntgenbeugung (XRD³) erfolgt sind. Durch Messungen an Ta₄₀Si₁₄N₄₆-Schichten, die zwischen 1073 K und 1273 K ausgelagert worden sind, wird der Übergang von einer amorphen zu einer nanokristallinen Struktur charakterisiert. Aus den Messungen werden die Formen und Größen der Strukturen bestimmt, die sich bei der Auslagerung gebildet haben. Große nicht-kristalline Strukturen, die sich bei einer Temperatur von 1173 K gebildet haben, werden durch EDX analysiert. Für alle kristallinen Strukturen in den Schichten werden die Phasen bestimmt.

Eine Untersuchung der Entmischung und Nanokristallisation erfolgt durch Messungen mit anomaler Kleinwinkelröntgenstreuung (ASAXS) in Abschnitt 4.4. Zunächst wird ein Zwei-Phasen-Modell beschrieben, mit dem die Streuexperimente ausgewertet werden können und es wird auf experimentelle Details zur anomalen Kleinwinkelröntgenstreuung mit Synchrotronstrahlung eingegangen. Es folgt eine Darstellung über ASAXS-Messungen, die an der Ta-L_{III}-Kante durchgeführt worden sind. Aus den bei verschiedenen Energien in Kantennähe gemessenen Streukurven werden die separierten Streukurven berechnet. Dadurch wird eine Trennung zwischen Streubeiträgen von chemischen und topologischen Inhomogenitäten möglich. Zunächst wird die Temperaturabhängigkeit der Entmischung und der Nanokristallisation an Schichten untersucht, die zwischen 1073 K und 1273 K ausgelagert worden sind. Aus den Streukurven werden Teilchengrößen und Korrelationslängen bestimmt und mit den TEM- und XRD- Untersuchungen verglichen. Anschließend werden Untersuchungen zur Zeitabhängigkeit der Entmischung an Ta₄₀Si₁₄N₄₆-Schichten gezeigt, die bei 1073 K in einem Zeitintervall zwischen 20 und 600 Minuten ausgelagert worden sind. An den kristallinen Ta₄₀Si₁₄N₄₆-Schichten sind neben ASAXS-Messungen auch Experimente mit Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS) durchgeführt worden, die in Abschnitt 4.4.6 beschrieben werden. In Abschnitt 4.5 folgt ein Vergleich und eine Diskussion der durch die verschiedenen Meßmethoden erzielten Resultate. Dabei werden Möglichkeiten zur Beschreibung der Entmischung und Nanokristallisation der amorphen Ta₄₀Si₁₄N₄₆-Schichten aufgezeigt. Als mögliche Ursachen für die Spannungsrelaxation werden ein Abbauen von Überschußvolumen und ein inhomogenes Fließen diskutiert. Eine Zunahme von Druckspannungen, die bei hohen Temperaturen ab 1050 K erfolgt, wird in Zusammenhang mit der beobachteten Entmischung gedeutet. In Kapitel 5 werden die Ergebnisse über die strukturellen Änderungen in amorphen Zr-Al-Ni-Cu-Schichten und in amorphen Ta-Si-N-Schichten zusammengefaßt.

³ X-ray diffraction

2 Experimentelles

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Magnetronsputteranlage aufgebaut, mit der dünne metallische Schichten und auch isolierende Schichten hergestellt werden können. Das Magnetronsputtern ermöglicht eine einfache Herstellung von metallischen Multikomponentenschichten durch eine Zerstäubung von Legierungstargets. Dieses Verfahren wird für die Herstellung von amorphen Zr-Al-Ni-Cu-Schichten benutzt. Die Präparationsanlage bietet außerdem die Möglichkeit, dünne Schichten durch reaktives Sputtern herzustellen. Die Präparation von amorphen Ta-Si-N-Schichten erfolgt durch einen reaktiven Sputterprozeß. Außerdem wurde eine neue Apparatur zur in-situ Messung von mechanischen Spannungen konstruiert, mit der nicht nur die Spannungsentwicklung während des Schichtwachstums sondern insbesondere auch als Funktion der Temperatur untersucht werden kann. Durch diesen Aufbau ist es möglich, neben intrinsischen Spannungen auch die Spannungsrelaxation und Viskosität von dünnen Schichten zu bestimmen.

2.1 Probenpräparation

Die Präparation der dünnen Schichten erfolgt in einem Rezipienten, der in Abbildung 2.1 dargestellt ist. Dieser wird vor der Schichtherstellung mit einer Turbomolekularpumpe und angekoppelter Rotationspumpe auf einen Druck von $p_{\text{HV}} \approx 2 \cdot 10^{-7}$ mbar evakuiert. In Abbildung 2.2 wird das mit einem Massenspektrometer aufgenommene Spektrum für das Restgas im Rezipienten gezeigt. Für eine Hochvakuumanlage sind die beobachteten Partialdrücke der verschiedenen Gasmoleküle und -atome normal. Die Turbomolekularpumpe ist über eine Vibrationsdämpfung⁴ mit dem Rezipienten verbunden, um eine Übertragung von Schwingungen von den Vakuumpumpen auf die im nächsten Abschnitt beschriebene Spannungsmeßapparatur zu verhindern. Zum Zünden des Plasmas wird Argon-Gas⁵ mit einer Reinheit von 99,9999 vol.-% in die Anlage eingelassen. Der Arbeitsdruck zum Sputtern der Schichten liegt zwischen $p_{\text{Ar}} \approx 6 \cdot 10^{-3} \dots 5 \cdot 10^{-2}$ mbar. Um definierte Bedingungen für den Sputterprozeß zu erreichen, wird der Argondruck durch ein Schmetterlingsventil⁶, das sich zwischen der Turbomolekularpumpe und dem Rezipienten befindet, auf einen konstanten Wert geregelt. Außerdem wird über einen Durchflußregler⁷ der Argon-Durchfluß kontrolliert. Je nach

⁴ Varian Vacuum Products, 64289 Darmstadt

⁵ Air Products GmbH, Hattingen

⁶ VAT Vakuumventile AG, CH-9469 Haag, Schweiz

⁷ Standardgasflußregler Typ 1179, MKS Instruments Deutschland GmbH, 81829 München

Targetmaterial werden der Argondruck und der Gasdurchfluß so optimiert, daß ein stabiles Plasma gezündet werden kann und daß die Sputterraten möglichst groß werden. Für die Zr-Al-Ni-Cu-Schichten wird ein Argondurchfluß von 35 sccm (sccm = Standardkubikzentimeter pro Minute) und für die Ta-Si-N-Schichten 50 sccm benutzt. Die absolute Genauigkeit des Durchflußreglers beträgt $\pm 0,5$ sccm und die Reproduzierbarkeit $\pm 0,1$ sccm.

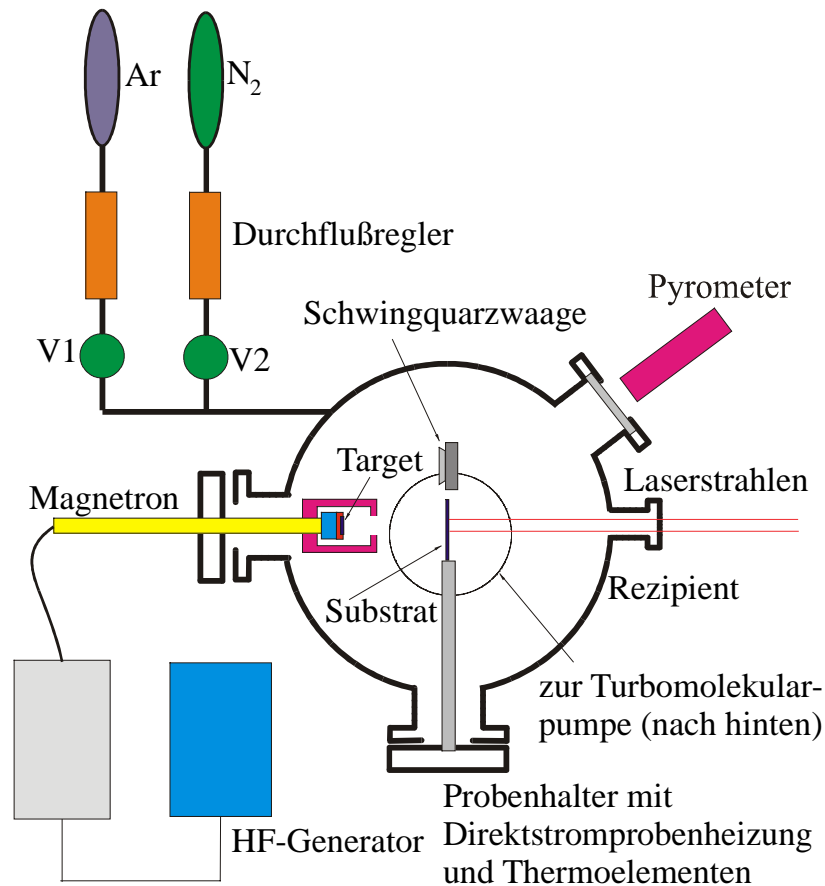


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau der Magnetron-Sputteranlage

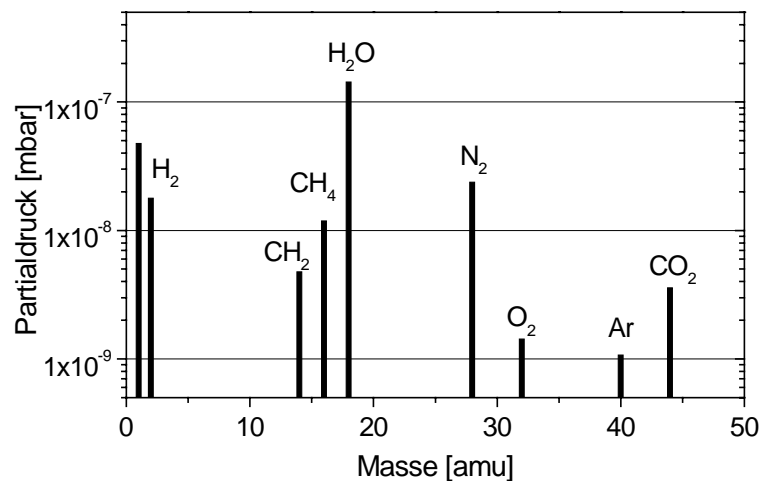


Abbildung 2.2: Mit Massenspektrometer aufgenommenes Spektrum des Restgases

Die Herstellung von Nitridschichten erfolgt durch reaktives Sputtern. Dazu wird durch einen zweiten Durchflußregler⁸ Stickstoff mit einer Reinheit von 99,9999 vol.-% zum Argongas gemischt, so daß sich ein konstantes Verhältnis der Molekularflüsse beider Gassorten einstellen kann. Dieser Durchflußregler besitzt bei einem Endwert von 10 sccm eine hohe absolute Genauigkeit von $\pm 0,1$ sccm und eine Reproduzierbarkeit von $\pm 0,02$ sccm, um den Stickstoff-Anteil in den Schichten kontrollieren zu können.

Zur Deposition der dünnen amorphen Zr-Al-Ni-Cu-Schichten wurde eine 1-Zoll Magnetron-Sputterquelle⁹ „OnyxTM-1STD“ und für die Ta-Si-N-Schichten eine 2-Zoll Magnetron-Sputterquelle¹⁰ vom Typ US-Gun II, Low Profile UHV Version verwendet. Mit einem Hochfrequenzgenerator¹¹ (Nennfrequenz von 13,56 MHz) wird dabei über eine „Matchbox¹²“ eine Leistung von 76 Watt in die 1-Zoll-Quelle bzw. von 300 Watt in die 2-Zoll-Quelle eingekoppelt. Die Matchbox bewirkt eine Impedanzanpassung zwischen dem HF-Generator und dem Plasma. Sie besteht aus einer Anordnung von HF-Spulen, Kondensatoren und Drehkondensatoren. Die Kapazitäten der Drehkondensatoren werden durch Motoren permanent so geregelt, daß die Leistung des HF-Signals, das in den Generator reflektiert wird, gleich Null wird. Beim Einkoppeln des HF-Signals in das Plasma fließt zunächst ein geringerer Ionenstrom durch die Plasmahülle zum Target, weil dessen Fläche viel kleiner als die der Anode ist. Dagegen ist der Elektronenstrom unabhängig von den asymmetrischen Elektrodenflächen, da dieser durch das Plasmapotential bestimmt wird. Die Oberfläche des Targets wird daher im zeitlichen Mittel negativ aufgeladen. Durch den Kondensator zwischen Generator und Plasma wird verhindert, daß diese Ladung durch einen Gleichstrom abfließen kann. Sobald sich die Ionen- und Elektronenströme vom Plasma zum Target gegenseitig kompensieren, stellt sich die selbsterzeugte Gleichspannung („DC-self-bias voltage“) auf einen konstanten Wert ein. Durch diese DC-self-bias-Spannung wird erreicht, daß ein möglichst hoher Anteil der Ionen auf die Targetoberfläche trifft und ein unerwünschter Ionenbeschuß an anderer Stelle verhindert wird [31]. Während leitfähige Filme häufig durch DC-Sputtern¹³ hergestellt werden, bietet das verwendete RF-Plasma nicht nur den Vorteil, Isolatoren sputtern zu können, sondern auch die Möglichkeit, bei niedrigen Gasdrücken zu arbeiten, weil die Ionenausbeute höher als

⁸ Standardgasflußregler Typ 1179, MKS Instruments Deutschland GmbH, 81829 München

⁹ Angstrom Sciences, Pittsburgh, PA 15236

¹⁰ Thin Film Products Inc., Milpitas, CA, U.S.A., 95035-4106

¹¹ HF-Generator „PFG 300 RF“, Hüttinger Elektronik GmbH+Co.K.G., D-79110 Freiburg

¹² Matchbox „B82-0176“ Hüttinger Elektronik GmbH+Co.K.G., D-79110 Freiburg

¹³ Beim DC-Sputtern („direct current“) wird das Plasma mit einer Gleichspannung gezündet.

beim DC-Plasma ist. Bei einem niedrigeren Arbeitsdruck lassen sich die Schichten reiner herstellen, weil dann der Rezipient mit einer höheren Saugleistung abgepumpt werden kann, so daß der Anteil des Restgases geringer wird.

In der Präparationskammer kann eine Blende so verstellt werden, daß diese das Substrat im Probenhalter vollständig abdeckt. Dadurch wird verhindert, daß aus der Sputterquelle stammende Teilchen auf dem Substrat deponiert werden. Die Blende wird vor der Herstellung einer dünnen Schicht zunächst geschlossen. Es wird die Sputterquelle gezündet und zunächst die Oxidschicht vom Sputtertarget abgetragen. Die Blende verhindert, daß unerwünschte Oxide auf dem Substrat auftreffen. Nach einer Vorsputterzeit von 5 bis 10 Minuten kann die Blende geöffnet werden. Sobald die deponierte Schicht die gewünschte Dicke erreicht hat, wird die Blende wieder geschlossen. Die Schichtdicke wird in der Präparationskammer in-situ mit einer Schwingquarzwaage¹⁴ bestimmt. Die auf dem Substrat und auf dem Schwingquarz deponierten Schichtdicken unterscheiden sich um einen Geometriefaktor (Tooling-Faktor). Die Eichung des Toolingfaktors erfolgt durch Kleinwinkelröntgenstreuung an einer dünnen Multikomponentenschicht [32].

2.2 Messung mechanischer Spannungen

Zur Untersuchung von intrinsischen und thermischen Spannungen in dünnen Schichten sind zwei verschiedene Meßmethoden am weitesten verbreitet:

a) Messung der Filmdéhnung durch Beugungsmethoden:

Einige Beispiele für dieses Verfahren lassen sich aus [33, 34] entnehmen.

b) Messung der Krümmungsänderung des Substrats:

Unter der Voraussetzung, daß die Schicht vollständig auf dem Substrat haftet, bewirkt eine mechanische Spannung der Schicht eine Krümmungsänderung des Substrats. Mit der Stoney-Gleichung läßt sich aus der Krümmungsänderung des Substrats die von der Schicht ausgeübte Kraft F , normiert auf die Breite w des Substrats bzw. der Schicht, bestimmen [35], [27]:

$$\frac{F}{w} = \langle \sigma \rangle \cdot D = \frac{1}{6} \cdot \frac{E_s}{1 - \nu_s} \cdot s^2 \cdot \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \quad \text{für } D \ll s \quad \text{Gleichung 2.1}$$

$$\langle \sigma \rangle \cdot D = \int_0^D \sigma(D') dD' \quad \text{Gleichung 2.2}$$

¹⁴ Advanced Products & Technologies GmbH, D-72622 Nürtingen

Dabei bezeichnet $\langle \sigma \rangle$ die über die Schichtdicke gemittelte Spannung (Gleichung 2.2), D die Schichtdicke, die deutlich kleiner als die Dicke s des Substrats sein muß, $E_S / (1-\nu_S)$ den Biaxialmodul des Substrats, $1/R$ die Krümmung des Substrates und $1/R_0$ dessen Anfangskrümmung. Bei Messungen von intrinsischen Spannungen ist es sinnvoll, die integrale Spannung $\langle \sigma \rangle \cdot D$ abhängig von der Schichtdicke D aufzutragen. Der Vorteil dieser Darstellung ist, daß entsprechend Gleichung 2.2 die momentane Spannung $\sigma(D)$ im Schichtdickenintervall $[D, D+dD]$ aus der Kurvensteigung bestimmt werden kann. Statt des Ausdrucks $\langle \sigma \rangle \cdot D$ wird in Kapitel 3.2.1 die damit identische Kraft pro Einheitsbreite F/w verwendet, weil diese Bezeichnung in der Literatur verbreitet ist.

Wesentliche Vorteile der Meßmethode b) gegenüber der Beugungsmethode a) sind, daß die elastischen Konstanten der Schicht nicht bekannt sein müssen und in-situ Messungen durchgeführt werden können. Für in-situ-Spannungsmessungen können kapazitive [34, 36-38] und optische [27, 39-42] Meßmethoden eingesetzt werden.

In früheren Arbeiten wird bereits über den Aufbau [39, 43] und die Weiterentwicklung [44] einer Meßapparatur berichtet, mit der die Krümmungsänderung des Substrates sehr empfindlich durch eine Zwei-Strahl-Lichtzeigerdetektion gemessen werden kann. Dieses Meßverfahren wird häufig auch als „surface-stress induced optical deflection“ (SSIOD) bezeichnet, weil es eine Bestimmung von Oberflächenspannungen („surface stresses“) mit einer Submonolagen-Genauigkeit ermöglicht. Motiviert werden diese Arbeiten durch die Idee, eine möglichst einfache Meßapparatur zu konstruieren, mit der in-situ zunächst intrinsische Spannungen und unmittelbar darauf Spannungsänderungen in der Schicht bei variabler Temperatur gemessen werden können. Für Untersuchungen an leicht oxidierenden Schichten sind Experimente vorzuziehen, bei denen die Proben während der Präparation und aller nachfolgenden Untersuchungen im Vakuum bleiben. Denn eine Oxidation der Probenoberfläche könnte sich als Nachteil für die nachfolgende Messung erweisen. Bei Spannungsmessungen an sehr dünnen Schichten würde eine Interpretation der Ergebnisse aufgrund nicht zu vernachlässigender Beiträge der Oxidschicht erschwert werden. Für genaue Spannungsmessungen ist es erforderlich, mit 2 Lichtzeigern¹⁵ und 2 positionsempfindlichen Detektoren zu arbeiten, weil beim Heizen der Probe das Substrat an der Einspannung leicht verkippen kann. Dieses Meßprinzip ist schematisch in Abbildung 2.3 dargestellt. Wenn die Messung nur mit einem Lichtzeiger

¹⁵ Zur Messung der Krümmungsänderung werden nur 2 Lichtzeiger benötigt, weil der Lichtweg L und der Abstand a der Strahlen bekannt sind.

erfolgt, wird die Messung der Probenkrümmung durch diesen Effekt verfälscht. Falls nur sehr kleine Spannungen auftreten, ist der Fehler besonders groß. Die Krümmungsänderung des Substrates $1/R - 1/R_0$ wird bei der 2-Strahl-Methode aus der Abstandsänderung $x - x_0$ der Laserstrahlen entsprechend Gleichung 2.3 bestimmt [35]. Dabei muß die Voraussetzung erfüllt sein, daß die Strahlauslenkungen klein sind:

$$\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} = \frac{(u - u_0) - (v - v_0)}{2aL} = \frac{x - x_0}{2aL} \quad \text{mit} \quad x = u - v, \quad x_0 = u_0 - v_0 \quad \text{Gleichung 2.3}$$

Durch u_0 und v_0 werden die Ausgangspositionen und durch u und v die ausgelenkten Positionen von Strahl1 bzw. Strahl2 angegeben, a bezeichnet den Strahlenabstand und L den Lichtweg vom Substrat zum Detektor. Durch thermische Effekte verursachte Verkippungen des Substrates bewirken eine gleiche Änderung in u und in v entsprechend einer parallelen Strahlauslenkung. Durch die Differenzbildung in der obigen Gleichung wird dieser Effekt bei der Bestimmung der Krümmungsänderung eliminiert.

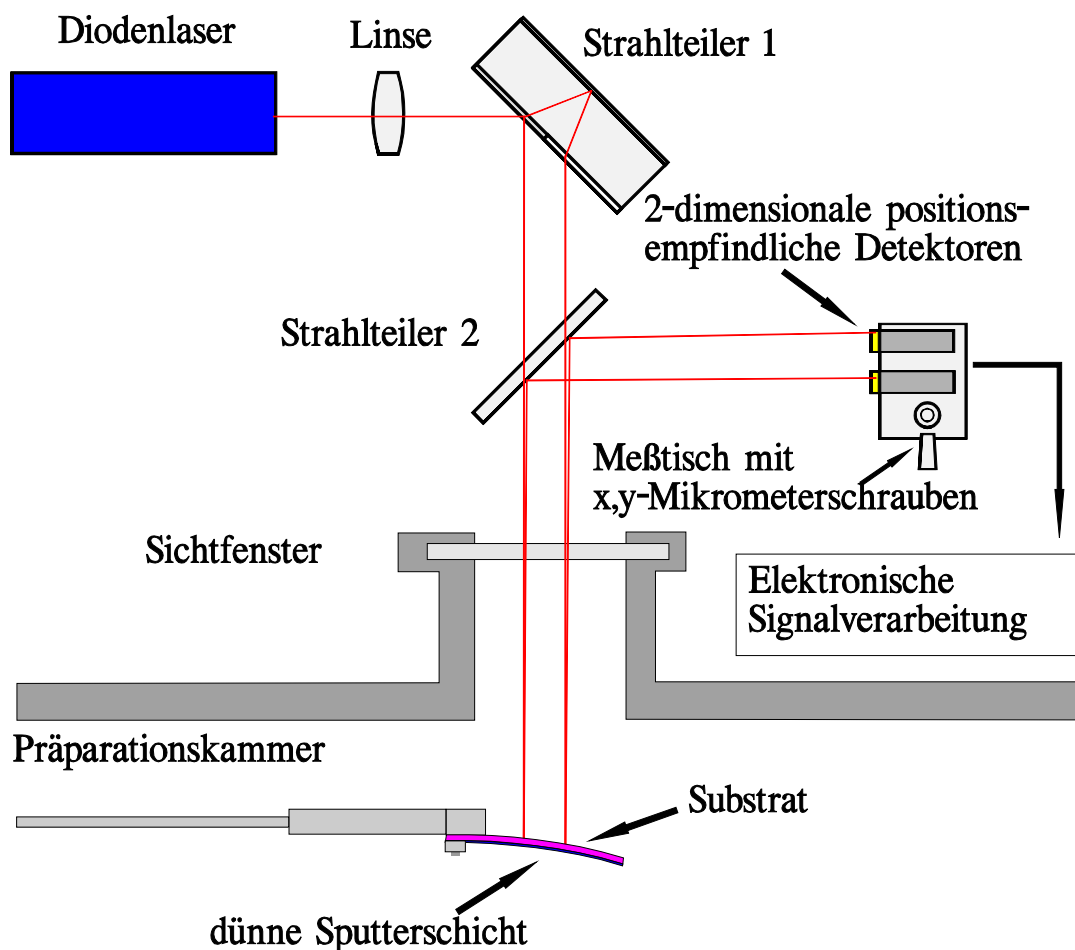
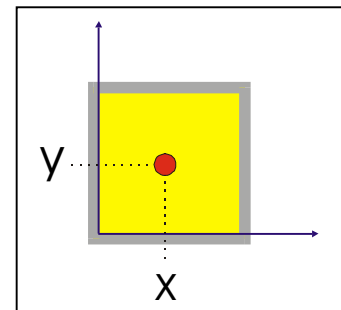


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der optischen Spannungsmeßapparatur

Um Messungen von Spannungen als Funktion der Temperatur durchführen zu können, wurde die ursprüngliche Apparatur durch v. Hülssen verbessert. Es wurden 2-dimensionale positionsempfindliche Detektoren (PSDs) verwendet, mit denen auch die vertikalen Positionen der Lichtzeiger gemessen werden konnten. Dadurch konnte eine vertikale Drift der Laserstrahlen korrigiert werden, die beim Erwärmen der Probe auftreten konnte. Als Heizmethode wurde eine Strahlungsheizung mit Projektorbirnen eingesetzt. Weil das Licht der Heizung auch auf die Sensoren traf und unerwünschte Störungen verursachte, wurde zusätzlich eine mit Lock-In-Verstärkern arbeitende Elektronik konstruiert, die diese Effekte eliminieren konnte. Außerdem wurde ein besserer Diodenlaser mit einem runden Strahlprofil benutzt, wodurch sich die Strahlen besser auf die Sensoren fokussieren ließen. Bei der neu konstruierten zweiten Spannungsmeßapparatur, die schematisch in Abbildung 2.3 dargestellt ist, ist der Aufbau der optischen Bank größtenteils beibehalten und durch folgende Veränderungen verbessert worden:

- Es wird ein größerer Strahlteiler verwendet, um den Strahlengang leichter justieren zu können und um zu verhindern, daß die Laserstrahlen, die sich während der Messung bewegen, den Strahlteiler verlassen können.
- Außerdem kann durch einen zweiten Lineartisch die Position der PSDs¹⁶ nicht nur in x- sondern auch in y-Richtung genau gemessen werden. Die x- und y-Richtungen auf der Sensorfläche sind dabei entsprechend der Skizze auf der rechten Seite definiert. In x-Richtung werden die Auslenkungen der Strahlen gemessen, um die Krümmungsänderung des Substrats zu bestimmen. Durch die in y-Richtung verstellbare Position wird die Justierung des Strahlengangs einfacher und vor allem ist es möglich, Strahlenbewegungen in y-Richtung quantitativ zu erfassen, um eine genaue Eichung der Detektoren vornehmen zu können. Abhängig von der vertikalen Position eines Laserstrahls auf einem PSD ändert sich die Eichung für die horizontale Achse. Daher ist eine Positionsmessung in y-Richtung notwendig, um die gesuchte Position des Laserstrahl auf der x-Achse genau bestimmen zu können.



¹⁶ Zweidimensionaler PSD S5990, Hamamatsu Photonics Deutschland GmbH, 82211 Herrsching am Ammersee

- Für eine einfache und genaue Justierung der Laserstrahlen ist ein Neigetisch konstruiert worden, mit dem durch drei Stellschrauben die Höhe und Neigung der optischen Bank verstellt werden kann.
- Außerdem ist außen um die Meßapparatur ein Gehäuse gebaut worden, um zu verhindern, daß Schwankungen der Raumtemperatur die Messungen stören.
- Als neue Heizmethode wird eine Direktstromprobenheizung verwendet. Dieses Verfahren ist in Abbildung 2.4 dargestellt:

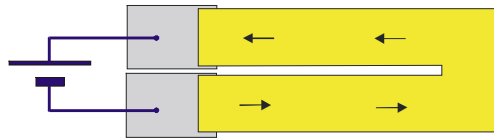


Abbildung 2.4: Prinzip für ein direktes Heizen von Substraten mit einem elektrischen Strom

Es basiert darauf, daß durch einen U-förmig gesägten hochdotierten Siliziumwafer¹⁷ ein elektrischer Strom¹⁸ fließt und diesen aufgrund des elektrischen Widerstands gleichmäßig erwärmt [41]. Eine Direktstromheizung bietet den Vorteil, daß die Proben bei schnellen Heizraten gleichmäßig erwärmt und sehr hohe Temperaturen bis zu 1300 K erreicht werden können. Gerade für die Untersuchungen der Ta-Si-N-Schichten ist es notwendig, einen Temperaturbereich oberhalb von 1050 K zu erreichen, weil ab diesen Temperaturen strukturelle Änderungen in den Schichten ablaufen. Auf diese Untersuchungen wird im 2. Teil der Arbeit genauer eingegangen.

- Außerdem wird bei der neuen Heizmethode der Rezipient gar nicht und der Probenhalter nur schwach erwärmt, so daß sich der Druck des Restgases während der Messung nicht verschlechtert und Driftbewegungen der Laserstrahlen durch thermische Gradienten in der Apparatur minimiert werden. Vor allem wird keine aufwendige Elektronik mit Lock-In-Verstärkern benötigt, weil bei der Direktstromprobenheizung kein intensives Streulicht entsteht, das die Messung mit den PSDs beeinträchtigt. Die vom Siliziumwafer abgestrahlte Wärmestrahlung ist nur sehr schwach und trifft gleichmäßig auf der gesamten Sensorfläche der PSDs auf, so daß die Positionsmessung nicht durch Untergrundstrahlung verfälscht wird.

¹⁷ Der spezifische Widerstand der benutzten Si(100)-Wafer beträgt $15 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$

¹⁸ Die verwendeten Stromstärken liegen zwischen 0,5 A und 6 A und die Spannungen betragen bis zu 20 Volt.

Um die Temperatur des Siliziumwafers sehr genau messen zu können, wird auf diesen zunächst ein Ni/NiCr-Thermoelement mit Leitsilber aufgeklebt. Das Thermoelement befindet sich zwischen der Substrateinspannung und dem Bereich, in dem mit den Laserstrahlen gemessen wird. Durch diesen direkten Wärmekontakt des Thermoelements zum Siliziumwafer kann dessen Temperatur genauer als bei einem mechanischen Kontakt bestimmt und geregelt werden. Durch Messungen an einem unbeschichteten Substrat, die in Abschnitt 3.3 gezeigt werden, wird nachgewiesen, daß eine Messung der Substratverbiegung nicht durch das Leitsilber oder das Thermoelement beeinträchtigt wird. Vor dem eigentlichen Experiment wird das Substrat oberhalb der maximalen Temperatur des geplanten Versuchs im Vakuum ausgegast. Erst anschließend wird die dünne Schicht hergestellt, so daß während der Messung der temperaturabhängigen Spannungen der Restgasdruck im Rezipienten unterhalb $2 \cdot 10^{-7}$ mbar bleibt. Zur zusätzlichen Temperaturkontrolle wird mit einem Pyrometer die Temperatur des freien Substrats gemessen. Eine elektronische Verarbeitung der Photoströme der 2-dimensionalen PSDs erfolgt entsprechend dem in Abbildung 2.5 gezeigten Schema. Durch einen Vorverstärker werden die Photoströme verstärkt und in elektrische Spannungen umgewandelt. Mit einer Auswerteelektronik aus Operationsverstärkern werden anschließend die normierten Positionssignale $V \frac{U_A - U_B}{U_A + U_B}$ berechnet. Die Spannungsdifferenz $U_A - U_B$ ist in

erster Näherung proportional zur Position des jeweiligen Laserstrahls. Durch die Normierung auf die Spannung $U_A + U_B$ werden mögliche Intensitätsschwankungen des Diodenlasers korrigiert. Durch den Verstärkungsfaktor V wird das Signal geeignet verstärkt, um es mit hoher Genauigkeit durch ein Digitalmultimeter¹⁹ in den Meßcomputer einlesen zu können. Weil nach Gleichung 2.3 für die Bestimmung der Krümmungsänderung des Siliziumwafers die Positionsänderungen in x-Richtung ausschlaggebend sind, werden auch nur die beiden x-Signale durch einen Tiefpaßfilter²⁰ zusätzlich geglättet. Durch den Tiefpaßfilter werden aus der gemessenen Spannung alle Anteile mit einer Frequenz oberhalb von 10 Hz herausgefiltert. Die Benutzung des Tiefpaßfilters ist möglich, weil sich bei den durch die Aufdampf- oder Heizraten vorgegebenen experimentellen Bedingungen die mechanischen Spannungen in den Schichten sehr langsam mit der Zeit ändern. Durch den Tiefpaßfilter werden hochfrequente Störungen des HF-Generators und durch Vibrationen verursachte Störungen eliminiert, so daß die Ortsauflösung verbessert wird, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird.

¹⁹ Keithley „DMM 2000“

²⁰ Oktavfilter „Ithaco 4302“, Ithaca, 14850, New York

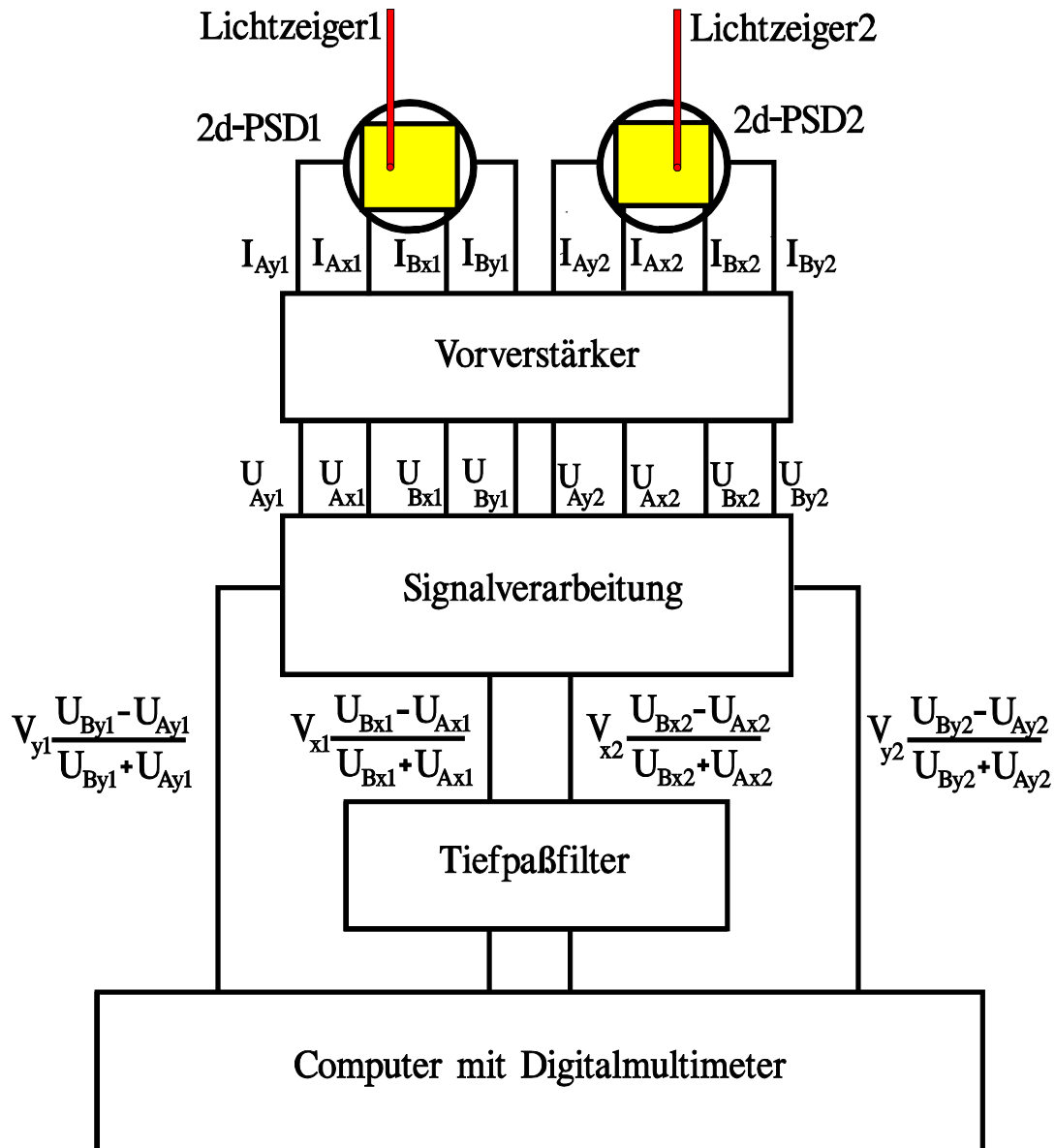


Abbildung 2.5: Schaltbild der Auswerteelektronik für die positionsempfindlichen Detektoren

Zur Eichung der positionsempfindlichen Detektoren wird mit Mikrometerschrauben ein 2-dimensionales Punktraster auf der Fläche der Detektoren mit Schrittweiten Δx und Δy von $50 \mu\text{m}$ durchfahren. Zunächst könnte man die Eichpunkte formal als Teil einer Abbildung $(x, y) \mapsto (U_x, U_y)$ auffassen, wobei durch x und y Ortskoordinaten und durch U_x und U_y die gemessenen elektrischen Spannungen bezeichnet werden. Aber die Eichpunkte lassen sich auch als Teil der inversen Abbildung $(U_x, U_y) \mapsto (x, y)$ beschreiben, die zur Auswertung der Meßdaten benötigt wird. Daher werden die Eichdaten entsprechend der inversen Abbildung durch polynomiale Regression geglättet und interpoliert, wobei für die Abbildung der x -Koordinate Polynome 3. Grades und für die der y -Koordinate Polynome 2. Grades verwendet wurden. Weil sich die 2-dimensionalen PSDs am Rand nichtlinear verhalten, ist dieses Aus-

werteverfahren notwendig, um eine exakte Positionsmessung auch außerhalb des Zentrums durchführen zu können. Dabei ist zu beachten, daß sich abhängig von der y-Position des Laserstrahls auf dem 2-dimensionalen PSD die Eichkurve für die x-Achse ändert. Daher wird bei dem Auswerteverfahren aus den Meßdaten (U_{mess_x} , U_{mess_y}) zunächst die y-Position des Laserstrahls bestimmt und abhängig davon die passende Eichkurve zur Bestimmung der x-Position gesucht. Der beschriebene Regressions- und Auswertealgorithmus wurde mit dem Programm „Mathcad7“ so programmiert, daß die erreichte numerische Genauigkeit deutlich höher als die im Experiment erreichte Ortsauflösung des Detektors lag.

2.3 Auflösungsvermögen der Apparatur

Das Auflösungsvermögen der Meßapparatur ist durch die Positionsauflösung der ortsempfindlichen Detektoren begrenzt. Im Experiment wurde sogar ein etwas besserer Wert für die Ortsauflösung erreicht als der vom Hersteller angegebene Wert von $\pm 0,5 \mu\text{m}$, wie durch folgende Messung verdeutlicht wird. In Abbildung 2.6 ist die beim Wachstum einer amorphen Zr-Al-Ni-Cu-Schicht auf Si(100) gemessene Krümmungsänderung $\kappa = \frac{1}{R} - \frac{1}{R_0}$ gegen die Schichtdicke aufgetragen. Eine negative Steigung entspricht momentanen Druckspannungen und eine positive Steigung momentanen Zugspannungen.

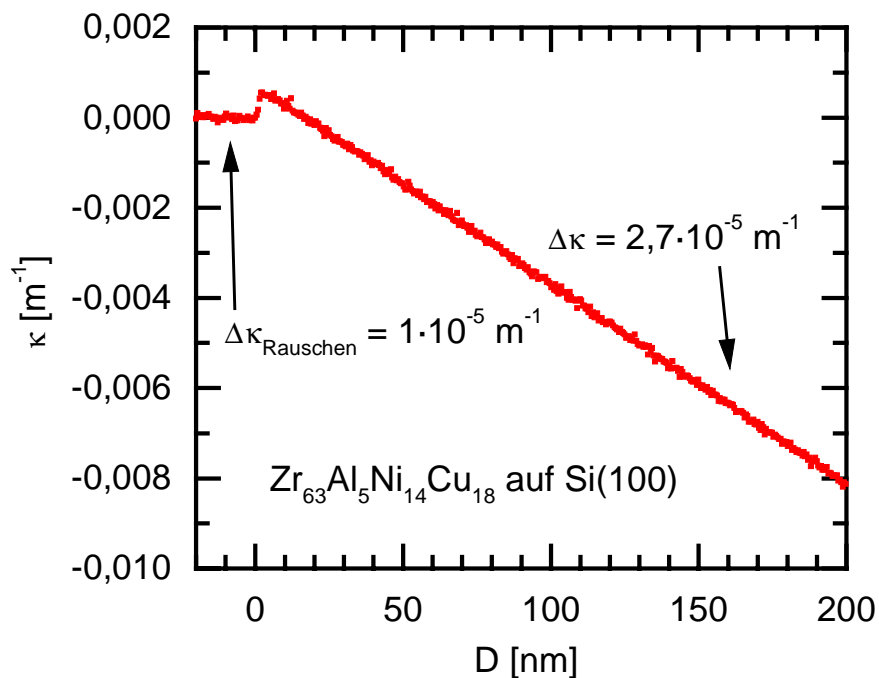


Abbildung 2.6: Auflösungsvermögen der Meßapparatur am Beispiel einer Messung intrinsischer Spannungen einer amorphen $\text{Zr}_{63}\text{Al}_5\text{Ni}_{14}\text{Cu}_{18}$ - Schicht auf Si(100). Aufgetragen ist die Krümmungsänderung κ des Substrats als Funktion der Schichtdicke D .

Nach Öffnen der Blende (bei $D=0$) sind bei kleinen Schichtdicken bis 2 nm Zugspannungen zu beobachten. Im weiteren Verlauf wächst die Schicht unter konstanten Druckspannungen auf. Zur Bestimmung der Auflösung wurde im Bereich der konstanten Druckspannungen für Schichtdicken zwischen 100 nm und 200 nm ein linearer Fit in die Meßkurve gelegt. Die dabei berechnete Standardabweichung für den Wert des Achsenabschnitts von der Fitgeraden wurde als Maß für das Auflösungsvermögen gewählt. Es ergibt sich eine Auflösung für Krümmungsänderungen von $\Delta\kappa = \pm 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ m}^{-1}$. Dieser Wert entspricht einer Abstandsänderung der Strahlen von $\Delta x = \pm 0,33 \mu\text{m}$ und einer Kraft pro Einheitsbreite von $\Delta(F/w) = \pm 0,088 \text{ N/m}$. Bei einem Vergleich des letzten Wertes mit Angaben für andere Meßapparaturen ist zu beachten, daß bei der Berechnung der Kraft pro Einheitsbreite nach Gleichung 2.1 die Substratdicke quadratisch eingeht. Durch eine Wahl von dünneren Substraten ergibt sich daher ein wesentlich kleinerer Wert für die aufgelöste Kraft pro Einheitsbreite. Auch das vor dem Schichtwachstum gemessene Rauschen der Positionssignale wurde in eine vergleichbare Krümmungsänderung umgerechnet. Als Standardabweichung ergibt sich dabei ein Wert von $\Delta\kappa_{\text{Rauschen}} = \pm 1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^{-1}$.

2.3.1 Vergleich mit kapazitiven und anderen optischen Meßmethoden

Bei ähnlichen optischen Meßverfahren wurde im Experiment eine vergleichbare oder schlechtere Auflösung als bei der beschriebenen Apparatur erreicht [41, 42, 45, 46]. Mit kapazitiven Meßmethoden konnte eine ähnlich gute oder höhere Auflösung, wie z.B. $\Delta\kappa = \pm 2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^{-1}$ bei abgeschalteter und $\Delta\kappa = \pm 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^{-1}$ bei eingeschalteter Turbomolekularpumpe [47, 48] erreicht werden, wobei allerdings nur die Auslenkung des freien Substrates mit einem Kondensator gemessen wurde [37]. Bei diesen Meßverfahren können daher durch Temperaturschwankungen verursachte Verkippungen nicht korrigiert werden, so daß keine Spannungsmessungen bei variabler Temperatur möglich sind. Auch bei Messungen intrinsischer Spannungen können solche Temperatureffekte größer als das eigentliche Meßsignal sein, wenn die dünne Schicht nur unter kleinen Spannungen aufwächst. Um mit der kapazitiven Methode direkte Krümmungsänderungen messen zu können, sind drei kapazitive Abstandssensoren erforderlich. Im Vergleich zur optischen 2-Strahl-Methode ist der experimentelle Aufwand dabei wesentlich größer. Eine nach diesem Prinzip realisierte Apparatur ermöglicht die Messung von temperaturabhängigen Spannungen [34], [49], [50] aber nicht von intrinsischen Spannungen, weil die zu untersuchenden Schichten erst separat hergestellt und anschließend in die Meßapparatur eingebaut werden müssen. Für in-situ-Messungen von

intrinsischen Spannungen mit der kapazitiven Methode muß vor der Messung auf einem isolierenden Substrat eine dünne Schicht als Kondensatorelektrode aufgebracht werden. Durch eine Leermessung muß außerdem die temperaturabhängige Spannungsänderung dieser Schicht bestimmt werden, damit dieser Anteil von der eigentlichen Messung abgezogen werden kann. Für Messungen intrinsischer Spannungen von TiN-Schichten mit dieser kapazitiven Methode wurde eine Auflösung von $\Delta\kappa = \pm 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^{-1}$ angegeben [38].

3 Relaxation mechanischer Spannungen in a-Zr-Al-Ni-Cu-Schichten

Bei früheren Untersuchungen zur Spannungsrelaxation in dünnen amorphen CuTi-Schichten wurden Experimente im Bereich des Glasübergangs und der unterkühlten Schmelze durch eine Kristallisation der Schichten verhindert [44]. Für die Realisierung solcher Experimente bieten sich Multikomponentengläser an. Die vorliegenden Untersuchungen sind an Zr-Al-Ni-Cu-Gläsern durchgeführt worden, weil diese sehr gute Glasbildungseigenschaften haben. Diese Legierungen wurden von Inoue und seinen Mitarbeitern entdeckt [6]. Für die Wahl eines 4-komponentigen Glases spricht, daß bei der Herstellung dünner Schichten die richtige Zusammensetzung leichter erreicht werden kann als bei 5- oder 6-komponentigen Gläsern. Ein weiterer Vorteil dieser Legierung gegenüber den massiven Glasbildnern Vitreloy1 und Vitreloy4 ist, daß diese keine giftige Komponente enthält. Aus unterschiedlichen Legierungstargets mit den Zusammensetzungen $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{25}$ und $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17,5}$ wurden dünne Schichten durch Magnetronspputtern hergestellt. Diese massiven metallenen Gläser besitzen beide einen großen Bereich der unterkühlten Schmelze von 86 K für das $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{25}$ – Glas [51] und 127 K für das $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17,5}$ – Glas [52]. Die Spannungsmessungen sind an diesen beiden unterschiedlichen Legierungen durchgeführt worden, um zu untersuchen, ob sich ihre unterschiedlichen Zusammensetzungen auf die Spannungsrelaxation auswirken.

3.1 Schichtpräparation und Charakterisierung

3.1.1 Herstellung der Sputtertargets

Für die Präparation der Zr-Al-Ni-Cu-Schichten wurden Legierungstargets aus den reinen Elementen hergestellt. Es wurden dazu die Ausgangsmaterialien Zr (99,5 at.-%, sauerstofffrei), Al (99,999 at.-%), Ni (99,99 at.-%) und Cu (99,999 at.-%) zunächst im „Kupferboot“ unter Argonatmosphäre (Ar 99,9999 vol.-%) induktiv aufgeschmolzen, legiert und eine halbe Stunde lang homogenisiert. Das „Kupferboot“ besteht aus einem mit Wasser gekühlten Kupferrohr mit geeigneten Vertiefungen, in die die Ausgangsmaterialien gelegt werden. Das Boot wird vakuumdicht in ein Quarzrohr eingebaut und kann auf einen Druck von 10^{-5} mbar abgepumpt und anschließend mit reinem Argongas gefüllt werden. Mit einer Hochfrequenzspule, die das Quarzrohr umgibt, wird zunächst ein Gettermaterial aus Titan aufgeschmolzen, um den Anteil des Restgases weiter zu reduzieren. Unmittelbar darauf wird das Probenmaterial zusammengeschmolzen und legiert. Das vakuumdichte Boot befindet sich auf einer bewegli-

chen Schiene, so daß die Proben durch eine gezielte Verschiebung zum inhomogenen Magnetfeld der Spule bewegt und durchmischt werden können. Mit diesem Verfahren werden kleine Proben mit einer Masse von 3 bis 4 Gramm hergestellt. Um aus diesen Proben ein Sputtertarget zu erhalten, müssen sie in die passende Form gebracht werden. Für die Formgebung ist ein Spritzgußverfahren entwickelt worden, bei dem die legierten Proben unter reiner Heliumatmosphäre (He, 99,996 vol.-%) in einem einseitig verjüngten Quarzglas zunächst mit einer Hochfrequenzspule aufgeschmolzen und anschließend mit einem Überdruck von etwa 1 bar in eine aus einem Kupferblock bestehende Gußform mit einem Durchmesser von 1 Zoll und einer Dicke von 2 mm gespritzt werden.

3.1.2 Strukturanalyse der Legierungstargets und der Schichten

In Abbildung 3.1 und Abbildung 3.2 werden die Röntgendiffraktogramme der Sputtertargets und der dünnen Sputterschichten verglichen. Die massiven Spritzgußproben sind abgesehen von einem kleinen kristallinen Anteil amorph. Anscheinend hat die beim Spritzgußverfahren erreichte Abschreckrate nicht zur vollständigen Amorphisierung ausgereicht. Für die Herstellung der dünnen Sputterschichten spielt es aber keine Rolle, daß die Targets nicht vollständig amorph sind. Die dünnen Schichten wachsen trotzdem amorph auf, weil die Teilchen bei der Kondensation auf dem Substrat mit einer hohen Abkühlrate abgeschreckt werden. Außerdem werden leichte Konzentrationsunterschiede von der Oberfläche der Targets, die zwischen der amorphen Matrix und den kristallinen Bereichen vorhanden sein können, dadurch ausgeglichen, daß die Teilchen nach der Zerstäubung im Argongas gestreut werden. Entsprechend diesen Erwartungen weisen die Röntgendiffraktogramme der dünnen Sputterschichten das für amorphe Schichten typische breite Maximum auf. Bei einem Vergleich der Röntgendiffraktogramme in Abbildung 3.1 muß beachtet werden, daß die Statistik für die Messung an der dünnen Schicht aufgrund des geringeren Probenvolumens schlechter ist als für die massive Probe. Bei den Messungen in Abbildung 3.2 fällt auf, daß sich die Lage der Maxima in den Diffraktogrammen der Spritzgußprobe und der amorphen Schicht verschoben hat. Dieser Effekt ist vermutlich auf leichte Konzentrationsunterschiede zurückzuführen, die im nächsten Abschnitt ausführlicher diskutiert werden. Die breiten amorphen Maxima der dünnen Schichten können durch Lorentzfunktionen angepaßt werden kann. Aus den ermittelten Halbwertsbreiten ergeben sich nach der Scherrerformel $d_{koh} = \frac{0,9 \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta}$ Kohärenzlängen von 1,1 nm für die Schicht mit dem geringeren und 1,7 nm für die Schicht mit dem größeren Zir-

konanteil. Dieser Werte sind deutlich kleiner als der in [53] definierte Grenzwert von 2,5 nm zur Unterscheidung zwischen amorphen und nanokristallinen Materialien.

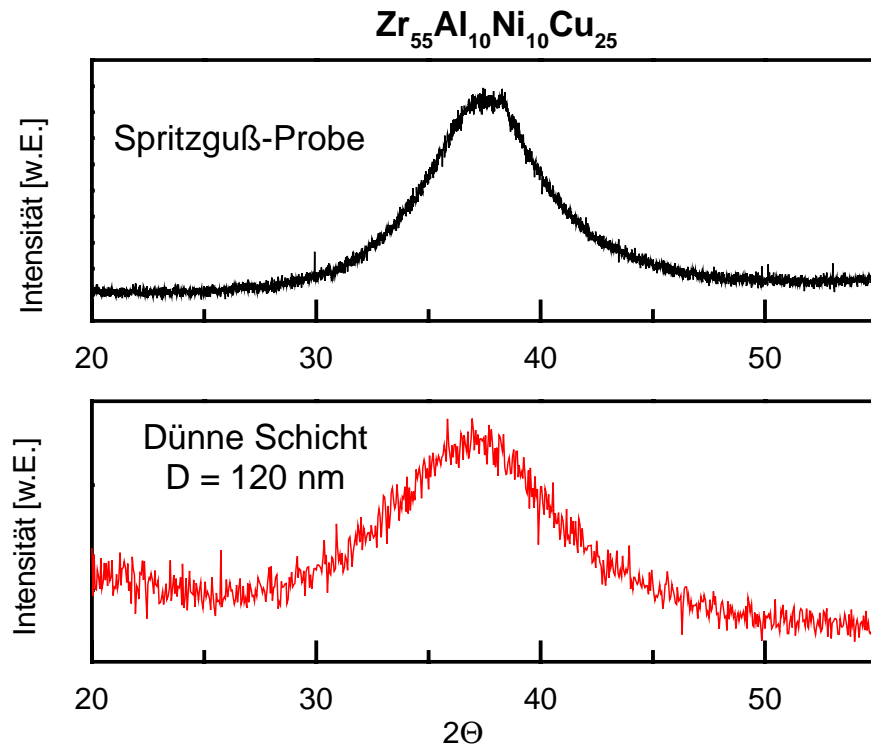


Abbildung 3.1: Vergleich des Röntgendiffraktogramms von einer Spritzgußprobe der Zusammensetzung $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{25}$ mit einer entsprechenden dünnen Sputterschicht

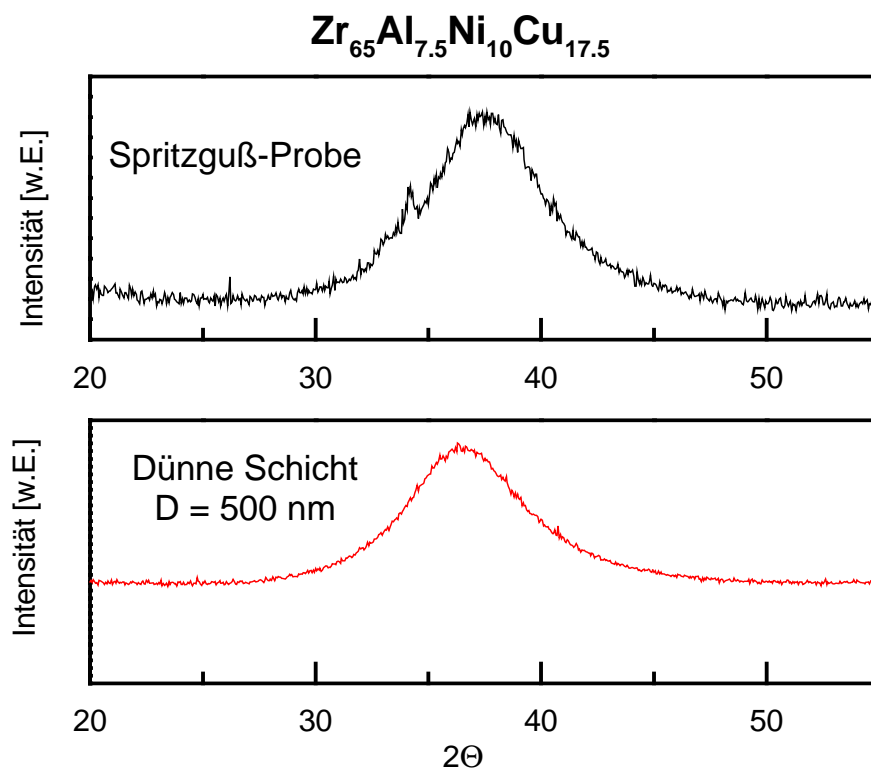


Abbildung 3.2 Röntgendiffraktogramme eines Legierungstargets mit der Zusammensetzung $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17.5}$ und einer aus dem Target gesputterten dünnen Schicht

3.1.3 Analyse der Schichtzusammensetzung

Als Methoden zur tiefe aufgelösten Analyse der Zusammensetzung von dünnen Schichten sind EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis), AES (Auger Electron Spectroscopy), SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry), XPS (X-ray Photoemission Spectroscopy) und RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) sehr verbreitet [54]. Zur Bestimmung der Zusammensetzung und Reinheit der amorphen Sputterschichten wurden RBS-Messungen am Ionenbeschleuniger IONAS des II. Physikalischen Instituts²¹ der Universität Göttingen bei einer Energie der α -Teilchen von 0,9 MeV und unter einem Rückstreuungswinkel von 165° durchgeführt. Die Zr-Al-Ni-Cu-Schichten wurden auf HOPG²² - Substraten deponiert, die sehr glatt sind, so daß die niederenergetischen Flanken in den RBS-Spektren nicht durch Rauigkeiten an der Schicht/Substrat –Grenzfläche verbreitert werden. Außerdem hat die Verwendung eines Kohlenstoffsubstrats den Vorteil, daß eine Analyse von leichten Elementen bis zu einer minimalen Ordnungszahl von 12 besser möglich ist, weil sich die rückgestreuten Anteile von Schicht und Substrat nicht im gleichen Energiebereich überlappen.

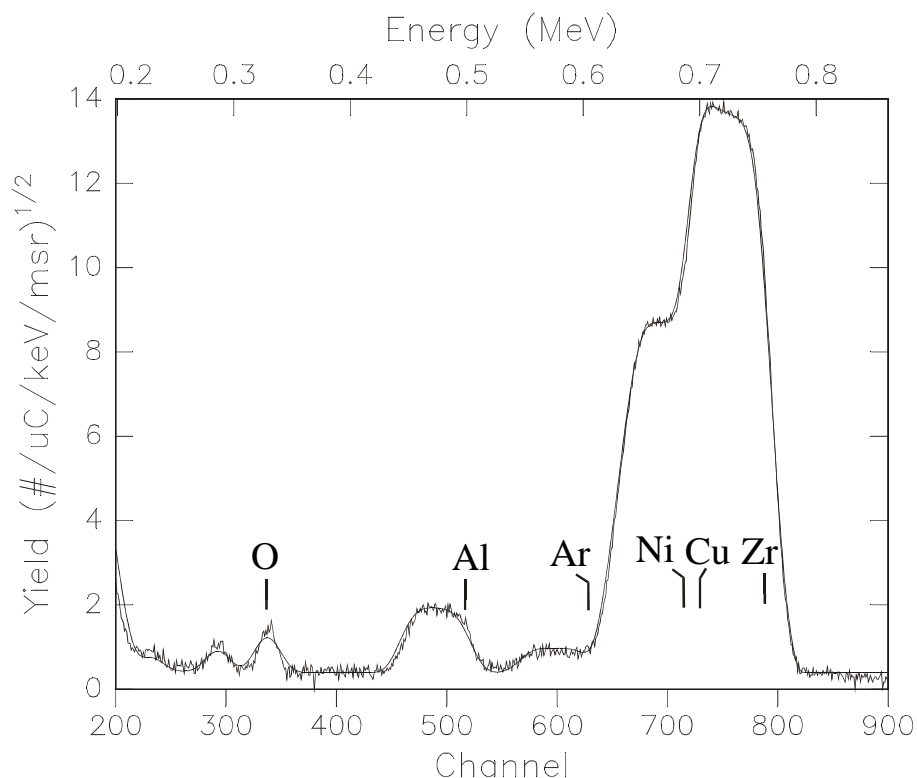


Abbildung 3.3: RBS-Spektrum und RUMP- Simulation einer aus einem $Zr_{55}Al_{10}Ni_{10}Cu_{25}$ -Target gesputterten dünnen amorphen Schicht mit einer Dicke von 55 nm. Als Substrat ist HOPG verwendet worden.

²¹ Felix Harbsmeier, Fabrizio Roccaforte, W. Bolse, II. Physikalisches Institut der Universität Göttingen

²² Highly oriented pyrolytic graphite, Advanced Ceramics Corp., CH-1260 Nyon, Schweiz

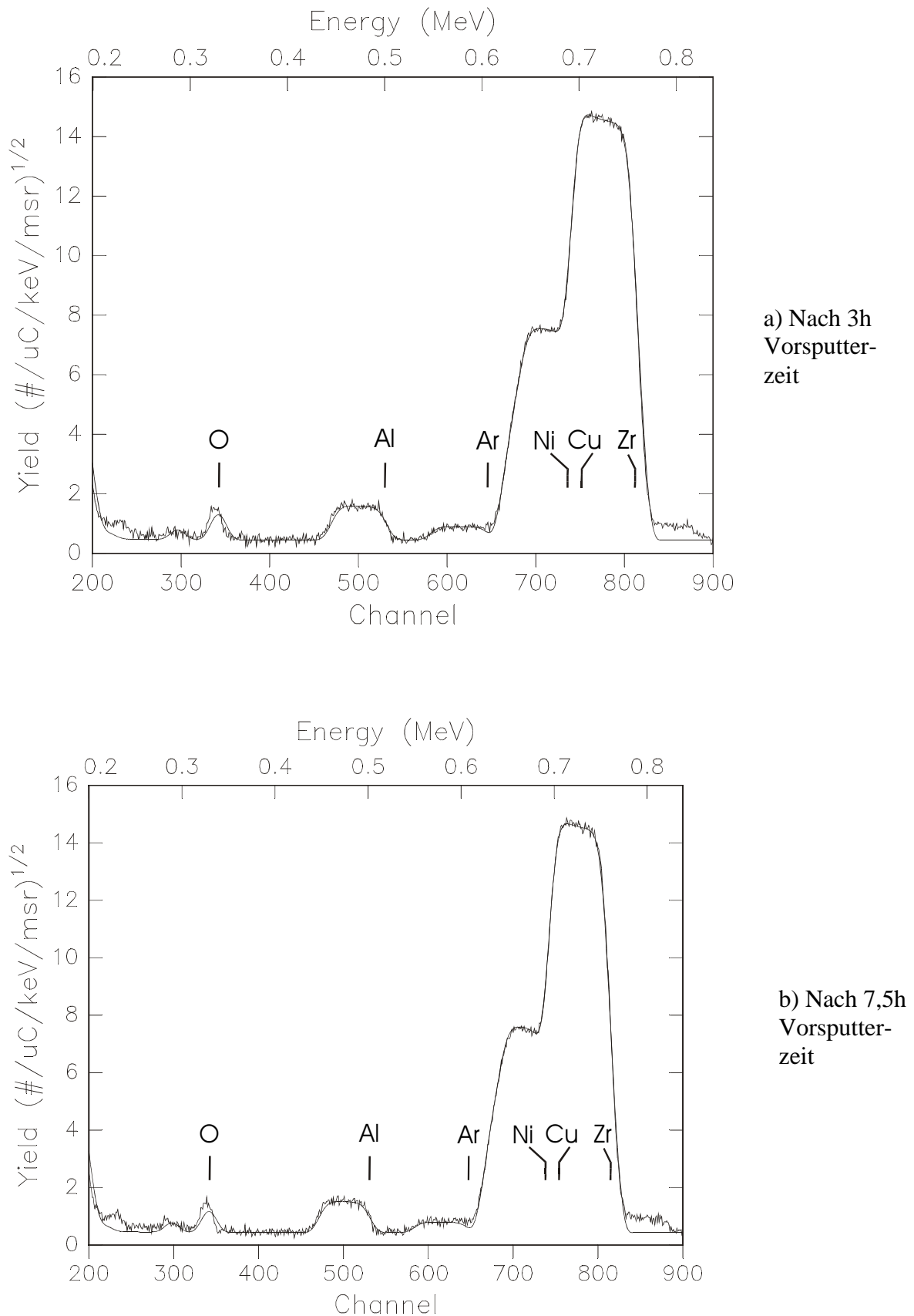


Abbildung 3.4: RBS-Spektren und RUMP - Simulationen amorpher 55 nm dicker Zr-Al-Ni-Cu-Schichten, die aus einem $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17.5}$ -Target nach einer Vorsputterzeit von a) 3 Stunden b) 7,5 Stunden hergestellt worden sind.

In Abbildung 3.3 und Abbildung 3.4 ist die gemessene Ausbeute Y („Yield“) an rückgestreuten α -Teilchen gegen die Teilchenenergie aufgetragen. Jeder Kanal („Channel“) wird über einen Eichfaktor und Offset, welche durch Messungen an Referenzproben aus reinem Zirkon, Aluminium und Kohlenstoff bestimmt worden sind, in eine Teilchenenergie umgerechnet. In den RBS-Spektren sind die Energien für die hochenergetischen Flanken einzelner Elemente eingetragen. Jede Flanke entspricht der Energie, bei der die Heliumionen an der Oberfläche der elementaren Schicht zurückgestreut würden. Zur quantitativen Auswertung werden die RBS-Spektren mit dem Programm „RUMP89“ [55] simuliert. Dabei wird in der Simulation die Zusammensetzung der Schicht iterativ variiert bis eine optimale Anpassung an das experimentelle Spektrum erreicht wird. Diese optimale Anpassung ist in den Spektren als zusätzliche glatte Kurve dargestellt. In der folgenden Tabelle wird die Auswertung der RBS-Messungen aufgelistet.

Anteil in Atom-%	Zr	Al	Ni	Cu	Ar
Sputtertarget1	55	10	10	25	-
RBS-Spektrum: Schicht 1a)	51,6	8,0	15,0	24,5	0,9
RBS-Spektrum: Schicht 1b)	51,5	8,0	15,0	24,6	0,9
Mikrosonde: Schicht 1)	55,7	6,7	15,0	22,6	-

Anteil in Atom-%	Vorsputterzeit	Zr	Al	Ni	Cu	Ar
Sputtertarget2		65	7,5	10	17,5	-
RBS-Spektrum: Schicht 2a)	3,0h	62,2	5,5	13,5	18,0	0,8
RBS-Spektrum: Schicht 2b)	7,5h	62,4	5,0	14,0	18,0	0,6
RBS-Spektrum: Schicht 2c)	8,5h	62,2	5,5	14,5	17,0	0,8
Mikrosonde: Schicht 2)		67,5	4,9	12,9	14,7	-

Tabelle 1: Vergleich RBS-Analysen, Messungen mit der Elektronenstrahlmikrosonde

Die RBS-Untersuchungen ergeben, daß sich beim Sputtern ein Gleichgewicht für die Abtrageraten der einzelnen Elemente eingestellt hat, weil sich auch nach langem Vorsputtern des Targets von einigen Stunden die Zusammensetzungen der Schichten nicht geändert haben.

Üblicherweise müssen erstmals benutzte Legierungstargets vorgesputtert werden, bis nach einiger Zeit ein stationärer Zustand erreicht worden ist. Zunächst ändert sich durch präferentielles Sputtern die Zusammensetzung der Targetoberfläche, wobei sich die Elemente mit geringeren Sputterausbeuten an der Oberfläche anreichern. Schließlich wird ein stationärer Zustand erreicht, und die Zusammensetzung der Schicht entspricht der des Targets im Volumen, falls keine sekundären Effekte eine Rolle spielen [56], [57], [58]. Die Genauigkeit für die Bestimmung der prozentualen Anteile der einzelnen Elemente aus den RBS-Spektren liegt bei $\pm 2\%$ für schwere und bei $\pm 5\%$ für leichte Elemente. Im Rahmen dieses Fehlers stimmt die Zusammensetzung der Schicht mit der des Sputtertargets gut überein. Es besteht jedoch systematisch die Tendenz, daß der Zirkon- und Aluminium-Anteil in den Schichten etwas geringer ist und die Summe aus Kupfer und Nickelanteilen höher liegt als beim Sputtertarget. Eine Trennung der Kupfer- und Nickelanteile aus den RBS-Spektren ist nur grob durch die RUMP-Simulation möglich, weil die Flanken dieser Elemente sehr dicht zusammen liegen. Als zusätzliches Element wird Argon mit einem geringen Anteil von unter 1% nachgewiesen. Eine Deposition des zum Kathodenzerstäuben benutzten Edelgases in der Schicht mit einem Anteil zwischen 1-3% wird bei diesem Herstellungsverfahren in der Regel beobachtet [59]. Außerdem kann Sauerstoff nachgewiesen werden, der sich aber nur an der Schichtoberfläche befindet. Dieses Resultat deutet darauf hin, daß die Proben erst nach dem Ausbau aus der Vakuumapparatur an der Oberfläche oxidiert sind. Daher wurde im Rahmen der Nachweisgrenze von einem vernachlässigbaren Sauerstoffanteil ausgegangen. Zusätzliche bei Energien von 2 MeV am California Institute of Technology von T. Kacsich durchgeführte RBS-Messungen an den Proben 1a) 1b), die hier nicht gezeigt werden, ergeben in guter Übereinstimmung die gleichen Tendenzen für die Anteile der einzelnen Elemente.

Zum Vergleich wurden zusätzlich Schichten mit einer Dicke von 1 bzw. 2 μm auf eine Goldfolie bzw. auf ein KCl-Substrat gesputtert und im Institut für Materialphysik der Universität Göttingen mit einer Elektronenstrahlmikrosonde²³ analysiert. Die Messungen passen für die Elemente Aluminium und Nickel gut zu den RBS-Daten während sich für Zirkon ein etwas höherer und für Kupfer ein etwas niedrigerer Anteil ergibt. Der Fehler bei der Mikrosondenanalyse kann mit etwa $\pm 2\%$ angegeben werden, so daß zusammen mit dem Fehler beim RBS die Abweichungen zwischen den Messungen erklärt werden können. Zusätzlich wurde mit der Mikrosonde auf einer Schicht eine ortsabhängige Messung der Zusammensetzung durchge-

²³ R. Wahle, Institut für Materialphysik, Universität Göttingen

führt und dabei nachgewiesen, daß die Schichten im Rahmen der lateralen Auflösung der Mikrosonde sehr homogen sind.

Als sekundäre Effekte, die auch nach längerer Erosion des Targets zu Abweichungen zwischen den Zusammensetzungen von Schicht und Sputtertarget führen können, kommen die folgenden in Frage [56], [57], [58], [54], [31]:

- a) Segregation: An der Targetoberfläche bilden sich verschiedene Phasen, die sich vom Volumen unterscheiden.
- b) Rückstoß-Implantation: Leichte Elemente gelangen dadurch in eine tiefere Lage im Target während sich schwere Elemente an der Oberfläche anreichern
- c) Durchmischung durch Stoßkaskaden: Dadurch wird ein durch präferentielles Sputtern hervorgerufener Konzentrationsgradient verringert
- d) Diffusion: Der gleiche Prozeß wie in c) findet bei einer Diffusion statt, die durch den Ionenbeschuß verstärkt sein kann, aber sonst nur auftritt, falls das Target nicht ausreichend gekühlt wird.
- e) Richtungsabhängigkeit des Sputteryields: Leichte Atome werden mehr senkrecht zur Targetoberfläche abgetragen während ein höherer Anteil an schweren Atomen bei größeren Winkeln zur Normalen auftritt
- f) Streuung der Teilchen im Argongas: Leichte Atome werden stärker als schwere gestreut, so daß im Zentrum ein größerer Anteil an schweren Atomen abgelagert wird.
- g) Redeposition: Bei hohen Arbeitsdrücken können Atome wieder auf das Target zurückgestreut werden und die Zusammensetzung der Targetoberfläche verändern.
- h) Unterschiedliche „sticking-Koeffizienten“: Leichte Atome werden an einer aus schweren Teilchen bestehenden Oberfläche leichter reflektiert. Der „sticking Koeffizient“ gibt dabei den Bruchteil der physisorbierten Teilchen an, die an der Oberfläche adsorbiert bleiben.
- i) Resputtering: Ein Abtrag an der Schichtoberfläche findet unter energiereichem Teilchenbeschuß statt. Bei diesem Prozeß spielt wie beim Sputterprozeß am Target die Masse und Bindung der Teilchen in der Schicht eine Rolle. Der Effekt ist deutlich schwächer, wenn nur neutrale Teilchen auf der Schicht auftreffen, als beim Beschuß durch negative Ionen. Solche negativ geladenen Teilchen können allerdings nur bei stark elektronegativen Ele-

menten wie z.B. Sauerstoff auftreten, der von einem anderen Element mit schwacher Elektronegativität wie z.B. Yttrium ein Elektron aufnimmt.

Als Ursache für den etwas geringeren Aluminiumanteil in den Schichten wäre eine unterschiedliche Streuung der Atome im Argongas denkbar. Dieser Prozeß ist aber unwahrscheinlich aufgrund des niedrig gewählten Arbeitsdrucks während der Herstellung. Auch Resputtering sollte eine untergeordnete Rolle spielen, weil höchstwahrscheinlich keine negativen Ionen erzeugt werden. Plausibler erscheint, daß eine stärkere Reflexion der leichten Al-Atome am Substrat auftritt.

Weil für beide Schichttypen die Zusammensetzung nahe an der des jeweiligen Sputtertargets lag und weil sie sich über lange Zeiten nicht veränderte, wurden die Untersuchungen an diesen Systemen fortgesetzt. Wie die in den nächsten Abschnitten gezeigten Messungen verdeutlichen, lassen sich Untersuchungen wie kalorimetrische Messungen und Analysen der Relaxation von mechanischen Spannungen im Bereich des Glasübergangs und der unterkühlten Schmelze an diesen Multikomponentenschichten durchführen. Zur vereinfachten Darstellung wurden basierend auf den RBS-Daten Mittelwerte gebildet und die Schichten werden im folgenden als $\text{Zr}_{52}\text{Al}_8\text{Ni}_{15}\text{Cu}_{25}$ und $\text{Zr}_{63}\text{Al}_5\text{Ni}_{14}\text{Cu}_{18}$ -Schichten bezeichnet.

3.2 Intrinsische Spannungen

3.2.1 Messungen intrinsischer Spannungen

Für eine Analyse der in den nachfolgenden Abschnitten 3.3 und 3.5 gezeigten Spannungsrelaxationen von amorphen Zr-Al-Ni-Cu-Schichten bei variabler Temperatur ist es notwendig, den anfänglichen Spannungszustand der Schichten unmittelbar nach der Herstellung zu kennen. Denn es ist zu erwarten, daß je nach ursprünglicher Verspannung eine unterschiedlich starke Relaxation der mechanischen Spannungen stattfindet. Insbesondere deuten Messungen an massiven Proben darauf hin, daß bei unterschiedlich großem Druck sich die Glasübergangstemperatur ändert [60], [61]. Aus diesem Grund wurden bei jeder untersuchten Probe zunächst die intrinsischen Spannungen gemessen. Die Messungen in Abbildung 3.5 und Abbildung 3.6 zeigen typische Spannungsverläufe während des Wachstums von amorphen $\text{Zr}_{52}\text{Al}_8\text{Ni}_{15}\text{Cu}_{25}$ - und $\text{Zr}_{63}\text{Al}_5\text{Ni}_{14}\text{Cu}_{18}$ -Schichten. Zunächst treten zu Beginn des Wachstums starke Zugspannungen auf, die auch schon in früheren Messungen an durch Elektronenstrahlverdampfen hergestellten amorphen CuTi-Schichten beobachtet wurden [44], [43]. Diese Zugspannungen sind unabhängig von der Zusammensetzung der Sputterschichten und dem gewählten Argondruck.

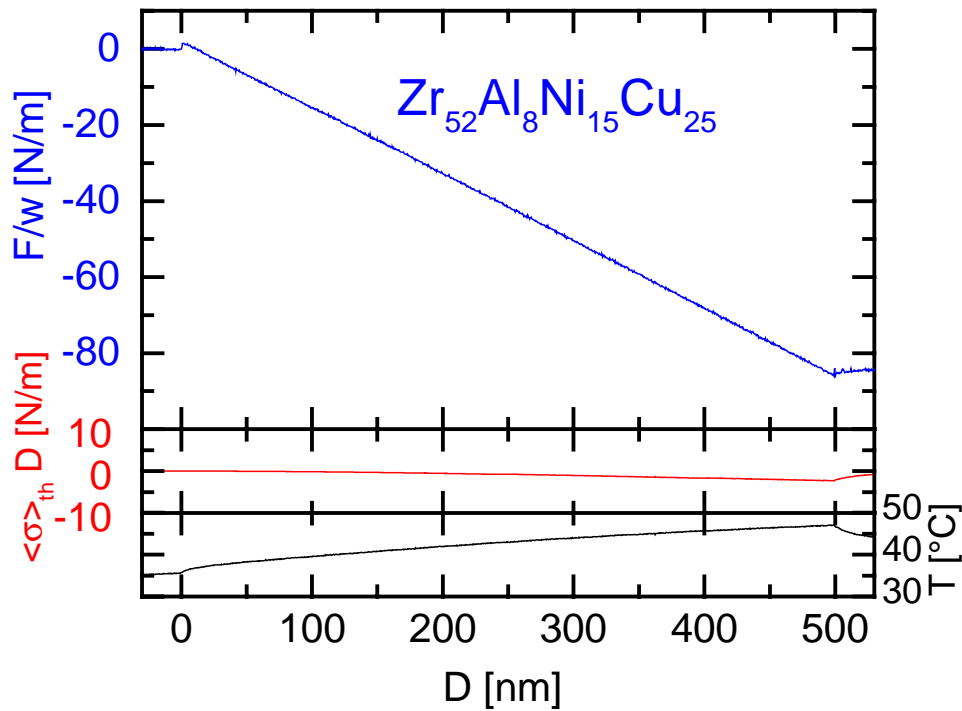


Abbildung 3.5: Mechanische Spannungen während des Wachstums amorpher Sputterschichten bei Raumtemperatur mit einer Rate von 0,42 nm/s und bei einem Argondruck von $p_{Ar} = 7,8 \cdot 10^{-3}$ mbar. Zusätzlich sind die Temperaturänderungen während der Messung und die daraus berechneten thermischen Spannungen multipliziert mit der Schichtdicke aufgetragen.

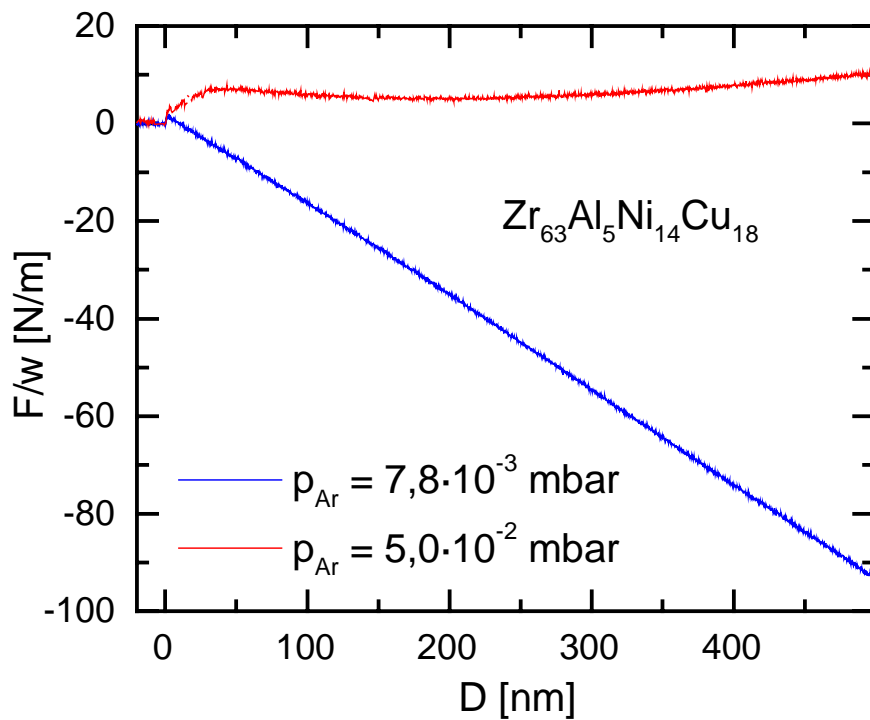


Abbildung 3.6: Intrinsische Spannungen amorpher $Zr_{63}Al_5Ni_{14}Cu_{18}$ -Schichten abhängig vom Sputterdruck: a) $p_{Ar} = 7,8 \cdot 10^{-3}$ mbar, $Q = 0,47$ nm/s, b) $p_{Ar} = 5 \cdot 10^{-2}$ mbar, $Q = 0,29$ nm/s

Bei dem für die meisten Proben gewählten niedrigen Argondruck von $p_{Ar} = 7,8 \cdot 10^{-3}$ mbar wachsen die $Zr_{52}Al_8Ni_{15}Cu_{25}$ - und $Zr_{63}Al_5Ni_{14}Cu_{18}$ -Schichten bis zu großen Schichtdicken von 500 nm unter konstanten momentanen Druckspannungen von $-0,18$ GPa bzw. $-0,19$ GPa auf. Diese Resultate ließen sich in einer Serie von unabhängigen Messungen sehr gut reproduzieren. Sie belegen, daß der Mechanismus für die Bildung von Druckspannungen von der Schichtdicke unabhängig sein muß. In Abbildung 3.5 ist zusätzlich die während des Schichtwachstums gemessene Substrattemperatur dargestellt. Aufgrund der Strahlungswärme der Sputterquelle und der zusätzlich durch das Schichtwachstum deponierten Energie kommt es zu einer kontinuierlichen leichten Erwärmung der Schicht um etwa 10 K. Aus der zeitlichen Temperaturzunahme wurde das Produkt aus thermischen Druckspannungen und der aktuellen Schichtdicke entsprechend Gleichung 3.1 berechnet und in der Darstellung eingetragen.

$$\langle \sigma \rangle_{th} D(t) = -B_f(T_0) (\alpha_f(T_0) - \alpha_s(T_0)) \left(T(t) D(t) - \int_0^{D(t)} T(D') dD' \right) \quad \text{Gleichung 3.1}$$

Dabei wurden die Temperaturabhängigkeiten des Biaxialmodul B_f der Schicht und der Ausdehnungskoeffizienten von Film und Substrat α_f und α_s aufgrund der kleinen Temperaturänderungen vernachlässigt. Die thermischen Spannungen werden in Abschnitt 3.3.1 genauer erläutert. Im Vergleich zu den gemessenen integralen Druckspannungen $F/w = \langle \sigma \rangle \cdot D$ ist der Effekt der thermischen Spannungen $\langle \sigma \rangle_{th} \cdot D$ so gering, daß auf eine Korrektur durch Differenzbildung verzichtet wird. Nach Schließen der Blende kühlt die Probe ab, wodurch aufgrund der thermischen Spannungen $\langle \sigma \rangle_{th} \cdot D$ die leichte Abnahme der Kraft pro Einheitsbreite nach abgeschlossenem Schichtwachstum verursacht wird.

Zu beachten ist hier, daß im Experiment die Kraft pro Einheitsbreite abhängig von der Zeit t gemessen wird. Aus der in situ gemessenen Wachstumsrate Q wird die Größe $D = Q \cdot t$ berechnet, die während des Wachstums der realen Schichtdicke entspricht und vor bzw. nach dem Schichtwachstum als eine um den Faktor Q umskalierte Zeitachse verstanden werden muß. Die vor der Messung dargestellte Ordinate gibt die Abstandsänderung der Laserstrahlen an, die in Einheiten der Meßgröße „Kraft pro Einheitsbreite“ umgerechnet wurde. Sie ist daher ein Maß für die thermische Drift vor der Messung, die im Idealfall konstant gleich Null bleiben sollte. Man erkennt, daß diese Drift immer wesentlich kleiner als die später gemessene integrale Spannung ist, was für die Qualität der Messungen spricht. Nach der Messung ist entsprechend die integrale Schichtspannung $\langle \sigma \rangle \cdot D$ abhängig von der umskalierten Zeit dar-

gestellt. Beim Wachstum von amorphen Zr-Al-Ni-Cu-Schichten wird ab einem Gasdruck von $p_{\text{Ar}} = 5,0 \cdot 10^{-2}$ mbar ein Wechsel von Druck- zu Zugspannungen beobachtet, wie in Abbildung 3.6 dargestellt ist. Bei diesem Druck wächst die Schicht ab einer Dicke von 2 nm zunächst unter leichten Zugspannungen und bei größeren Schichtdicken praktisch spannungsfrei auf. Für das Wachstum polykristalliner Sputterschichten ist dieser Effekt schon für verschiedene elementare Metallschichten nachgewiesen worden [59]. Diese Schichten wachsen bei niedrigen Argondrücken unter Druckspannungen auf und ab einem bestimmten höheren Argondruck erfolgt ein Übergang zu Zugspannungen. Bei einem Argondruck zwischen $p_{\text{Ar}} = 7,85 \cdot 10^{-3}$ mbar und $p_{\text{Ar}} = 1,2 \cdot 10^{-2}$ mbar ändert sich der Spannungsverlauf nicht, wie in Abbildung 3.7 und Abbildung 3.8 deutlich wird.

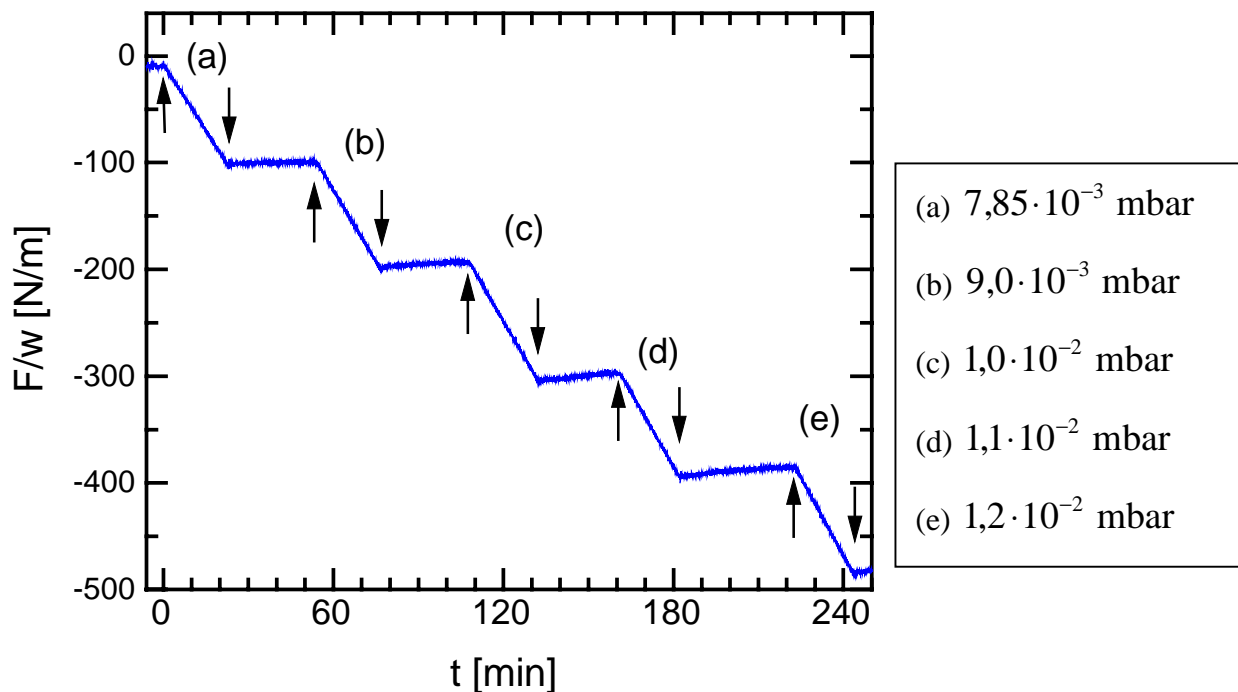


Abbildung 3.7: Zeitlicher Verlauf der intrinsischen Spannungen einer amorphen $\text{Zr}_{63}\text{Al}_5\text{Ni}_{14}\text{Cu}_{18}$ – Schicht bei verschiedenen Argondrücken. Das Wachstum wurde zu den Zeitpunkten, die durch nach unten gerichtete Pfeile markiert sind, unterbrochen. Bei geschlossener Blende wurde der Argondruck jeweils erhöht und nach ca. 30 Minuten wurde die Blende an den durch die nach oben zeigenden Pfeile wieder geöffnet.

Bei diesem Experiment wird das Schichtwachstum in Schritten von 500 nm unterbrochen, der Argondruck wird jeweils erhöht und es wird gewartet, bis sich ein Sputtergleichgewicht eingestellt hat. Aus der Spannungsmessung kann geschlossen werden, daß das Substrat keinen starken Einfluß auf die beobachteten Druckspannungen hat, weil die erste Schicht auf Si(100) und alle nächsten Schichten einer amorphen Zr-Al-Ni-Cu-Schicht aufgewachsen wurden. Ferner läßt sich feststellen, daß keine starken Spannungsrelaxationen nach dem Schließen der

Blende erfolgten. Ähnliche Aussagen konnten auch für das schrittweise unterbrochene Wachstum amorpher $\text{Zr}_{20}\text{Co}_{80}$ und $\text{Cu}_{30}\text{Ti}_{70}$ -Schichten getroffen werden [48], [43], [39].

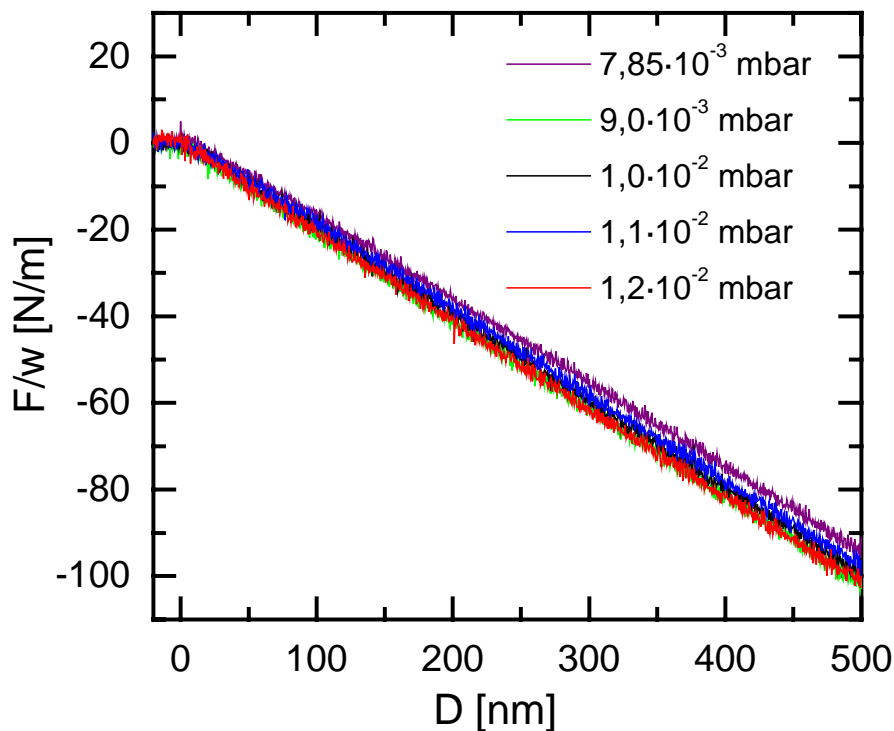


Abbildung 3.8: Vergleich der abhängig vom Argondruck untersuchten mechanischen Spannungen aus Abbildung 3.7. Die Schichtdicke wurde in dieser Darstellung jeweils für den Beginn des neuen Wachstums nach Öffnen der Blende gleich Null gesetzt.

Man erkennt nach dem Schließen der Blende zwar jeweils einen leichten Anstieg im Verlauf der $F/w(t)$ – Kurven in Abbildung 3.7. Dieser kann einerseits durch ein Abkühlen der Probe erklärt werden. Andererseits muß einschränkend darauf hingewiesen werden, daß für diese Messung noch keine optimale Eichung der Sensoren vorlag. Es wurde lediglich eine Eichung der x-Achse der PSDs unmittelbar vor der Messung durchgeführt. Eine Drift in y-Richtung ist bei der Messung intrinsischer Spannungen bei Raumtemperatur aber recht gering, jedoch könnte aufgrund dieses Eichproblems eine Korrektur der parallelen Drift der beiden Laserstrahlen nicht hinreichend gut funktioniert haben. Außerdem gab es zwischen Messung (a) und (e) einen leichten Anstieg der Aufwachsrate von $3,6 \text{ Å/s}$ auf $4,0 \text{ Å/s}$. Daher sollten die leichten unsystematischen Abweichungen der Meßkurven in Abbildung 3.8 nicht verwundern. Auch die während der Messung erreichte Auflösung war noch nicht so gut wie bei den Messungen in Abbildung 3.5 und Abbildung 3.6.

3.2.2 Modelle für Druckspannungen

3.2.2.a Oberflächeninduzierte Spannungen

Beim Wachstum polykristalliner und amorpher Schichten, die durch Elektronenstrahlverdampfen hergestellt wurden, wurden häufig Druckspannungen beobachtet [62], [63], [47], [64], [48]. Basierend auf dem Resultat von Mays [65], daß der Gitterparameter in kleinen isolierten Inseln aufgrund des „surface stress“²⁴ gegenüber dem Wert einer massiven Probe verkleinert ist, wurde zur Deutung der Druckspannungen ein Gitterexpansionsmechanismus entwickelt [62], [63]. Falls keine Haftung der Inseln auf dem Substrat vorhanden wäre, würde während des weiteren Wachstums durch einen zunehmenden Inselradius der Gitterparameter auf den Volumenwert ansteigen. Falls eine Adhäsion vorhanden wäre und die Inseln isoliert wären, könnten diese auf dem Substrat abgleiten, so daß durch die Gitterdehnung keine Spannungen erzeugt würden. Dagegen ist nach erfolgter Perkolation ein Abgleiten der Inseln nicht mehr möglich und daher führt dann das weitere Inselwachstum zu kompressiven Spannungen, die über die Gitterausdehnung vermittelt werden [62], [66].

Von Cammarata wird ein anderer Ansatz gewählt, der basierend auf dem „surface stress“, der an jeder freien Oberfläche aufgrund fehlender Bindungspartner vorhanden ist, die Erzeugung von kompressiven Spannungen auch beim Lagenwachstum erklären kann [67]. Angenommen wird dabei, daß keine starken Grenzflächenspannungen („interface stress“) zwischen Schicht und Substrat auftreten und der Film erst ab einer Dicke D_0 auf dem Substrat haftet. Stellt man sich zunächst eine freie Schicht ohne Unterlage vor, so würde durch den surface stress f , der aufgrund theoretischer „first principles“-Rechnungen und experimenteller Untersuchungen meistens ein positives Vorzeichen besitzt, eine Ausdehnung des Gitters erfolgen.

$$\langle \sigma_c \rangle = f \left(\frac{1}{D} - \frac{1}{D_0} \right) \quad \text{Gleichung 3.2}$$

Falls die Schicht jedoch auf dem Substrat haftet, werden von ihr Druckspannungen $\langle \sigma_c \rangle$ auf das Substrat übertragen, die sich bei einer Schichtdicke D entsprechend Gleichung 3.2 berechnen lassen. Eine genauere Herleitung und Diskussion dieser Formel läßt sich [67] und [66] entnehmen.

²⁴ Bewußt wurde hier der Begriff „surface stress“ verwendet, der eindeutiger als „Oberflächenspannung“ im Deutschen ist. Denn mit der Oberflächenspannung wird einerseits der surface stress f bezeichnet, der die aufgebrachte Arbeit $A f d\epsilon$ für die Dehnung $d\epsilon$ einer isotropen Oberfläche A beschreibt. Andererseits ist die surface free energy γ gemeint, die eine bei der Vergrößerung einer Oberfläche um das Flächenelement dA aufgebrachte Oberflächenenergie γdA angibt, bei der aber keine zusätzliche Dehnung der Oberflächenatome erfolgt.

3.2.2.b Einfluß von inertem Gas und Restgasanteil

Durch einen Einbau von Restgasatomen in eine dünne Schicht können Druckspannungen verursacht werden [59], [68]. Die genauen Mechanismen für dieses Problem sind noch nicht ausreichend bekannt, um quantitative Beschreibungen durchführen zu können. Es wird jedoch davon ausgegangen, daß es mehrere Beiträge für eine Gitterdehnung gibt, wie das Einbauen von Atomen unterschiedlicher Größen oder auch eine Reduzierung der Grenzflächenenergie in einer Korngrenze durch Einbau von Fremdatomen bzw. durch eine chemische Reaktion, wie z. B. eine innere Oxidation in Korngrenzen durch den Sauerstoffanteil des Restgases. Das zuletzt genannte Modell könnte als inverses Korngrenzenrelaxationsmodell aufgefaßt werden [68].

Für eine Sputterdeposition von dünnen Schichten wird meistens ein inertes Gas verwendet. Bei diesem Herstellungsverfahren ist in der Regel ein Einbau von inerten Gasatomen mit einem Anteil von typischerweise 1-3 at.-% in den Schichten unvermeidbar. Der Einbau von Argonatomen in Sputterschichten wurde von einigen Autoren als Ursache für die von ihnen beobachteten Druckspannungen angesehen. Dagegen konnten Thornton und Hoffmann durch systematische Untersuchungen an einer Serie von Sputterschichten, die aus verschiedenen Elementen hergestellt wurden, diese Annahme widerlegen. Sie stellten fest, daß es bei einer Variation des Argongehalts zwischen 0,02 at.-% und 2 at.-% keine Korrelation mit den gemessenen Druckspannungen gab [68], [59]. Eindeutig war dagegen, daß mit zunehmender Atommasse der Elemente des Sputtertargets ein größerer Anteil an Argonatomen in den Schichten eingebaut wurde [69]. Begründet wurde dieser Befund damit, daß durch eine höhere Masse der Targetatome mehr Argonatome am Target in Richtung der dünnen Schicht reflektiert wurden und damit ein größerer Teilchenfluß an Argonatomen auf der Schicht auftraf. Aus diesen Untersuchungen konnten Thornton und Hoffmann schließen, daß eine durch den Einbau der Argonatomen hervorgerufene Gitterdehnung eine untergeordnete Rolle spielt und dagegen der Beschuß der Schichten mit energiereichen Teilchen, der im folgenden Abschnitt diskutiert wird, die Druckspannungen dominiert.

3.2.2.c Atomic Peening - Modell

Beim Sputtern von dünnen Schichten bei niedrigen Gasdrücken beobachtet man gewöhnlich, daß während des Wachstums Druckspannungen entstehen. Bei stetiger Erhöhung des Gasdrucks wird ein kritischer Wert erreicht, bei dem ein Übergang von Druck- zu Zugspannungen erfolgt [59]. Als Ursache für diese Druckspannungen wird das „Atomic Peening -

Modell“ diskutiert, das qualitativ durch den in Abbildung 3.9 dargestellten Mechanismus beschrieben werden kann.

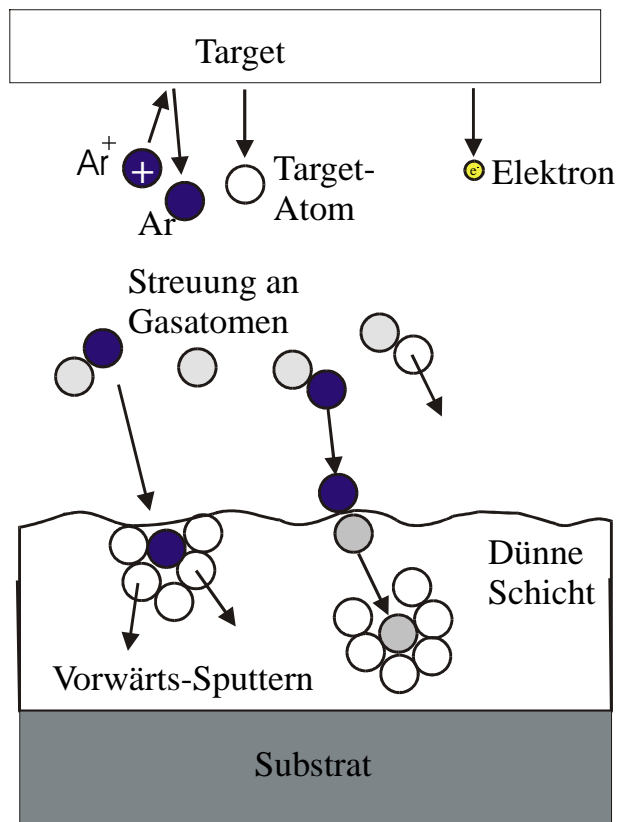


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung des „Atomic peening“-Modells: Energiereiche am Target reflektierte Argonatome sputtern Teilchen in der dünnen Schicht in Vorwärtsrichtung. Dadurch kommt es zu einer kompressiven Dehnung des Gitters.

Beim Beschuß des Targets mit Argonionen wird ein Teil davon in Form von neutralen Argoniatomen reflektiert. Bei niedrigem Argondruck werden diese Atome nur schwach durch Streuung an den Gasteilchen abgebremst und treffen deshalb mit hoher Energie auf der dünnen Schicht auf. Dort finden Stoßprozesse mit den Atomen der Schicht statt, bei denen einige Atome einen Impuls in Richtung des einfallenden Argonatoms erhalten. Dieser Vorgang wird als „Vorwärts-Sputtern“ bzw. „forward sputtering“ bezeichnet. Er führt bei polykristallinen Schichten dazu, daß die vorwärtsgestreuten Atome in Korngrenzen oder auf Zwischengitterplätze gelangen, so daß das Gitter insgesamt gedehnt wird und Druckspannungen erzeugt werden. Analog läßt sich für amorphe Schichten annehmen, daß durch den Einbau zusätzlicher Atome lokal der nächste Nachbar-Abstand vergrößert wird.

Eine quantitative Beschreibung des „Atomic Peening - Modells“, basierend auf der Theorie von linearen Stoßkaskaden, wurde von Windischmann entwickelt [70], [68]. Als grundlegende Annahmen gehen dabei ein, daß ein Bruchteil der Atome der dünnen Schicht durch eine Serie von primären Stößen und sekundären Rückstößen aus ihren energetisch niedrigeren Ausgangspositionen getrieben werden, so daß Verzerrungen des Gitters entstehen. Bei niedrigen reduzierten Depositionstemperaturen $T/T_m < 0,25$ (T_m : Schmelztemperatur) ist die atoma-

re Kinetik für Massentransport und für die Bewegung von Defekten so weit eingeschränkt, daß diese Verzerrungen eingefroren werden. Daher führen die entstandenen Spannungen im Gitter zu einer elastischen Dehnung, die proportional zum Bruchteil der Atome angenommen wird, die ihre Ausgangspositionen verlassen haben. Aus diesem Ansatz wird folgender Zusammenhang angegeben:

$$\sigma_c = -k \phi \sqrt{E_p} Q \quad \text{mit} \quad Q = \frac{E_f}{1-\nu_f} \frac{M}{\rho} \quad \text{Gleichung 3.3}$$

Dabei werden durch σ_c die Druckspannungen, durch k eine Konstante, durch ϕ der Ionenfluß der energiereichen Teilchen, d.h. der Argonatome, mit E_p die Teilchenenergie und mit Q die durch das Vorwärtssputtern in die Schicht übertragene elastische Energie pro Mol bezeichnet, die sich aus dem Biaxialmodul $E_f/(1-\nu_f)$ und dem Atomvolumen M/ρ des deponierten Materials ergibt. Die Druckspannungen sind daher proportional zum Ionenfluß und aufgrund der Energieabhängigkeit des Bremsvermögens proportional zur Quadratwurzel der Energie. Dadurch wird impliziert, daß der Teilchenimpuls den „peening-Prozeß“ bestimmt. In die Berechnung der kompressiven Spannung aus der Schichtdehnung geht außerdem nach dem Hookschen Gesetz der Biaxialmodul der Schicht ein. Ferner hängt die elastische Dehnung der Schicht über das Atomvolumen M/ρ von der atomaren Anordnung ab. Zum Nachweis dieser Abhängigkeit der Druckspannungen von dem Produkt Q aus Biaxialmodul und Atomvolumen des Films wurden von Windischmann Meßdaten mit der theoretischen Beschreibung verglichen. Dazu wurden experimentell bestimmte Druckspannungswerte verschiedener Autoren gesammelt. Die untersuchten Schichten bestanden aus unterschiedlichen Elementen bzw. Verbindungen und wurden alle durch ein Sputterverfahren hergestellt. Dabei wurden die Spannungsdaten der Sputterschichten verwendet, die bei dem niedrigsten Arbeitsdruck hergestellt wurden. Für die aus verschiedenen Elementen bzw. Verbindungen bestehenden Schichten wurden aus bekannten Literaturdaten für Biaxialmodul und Atomvolumen die Größen Q berechnet. Die in Abbildung 3.10 gezeigte Auftragung stellt die Druckspannungen abhängig von Q dar. Es ist eine Korrelation zwischen den Druckspannungen und der Größe Q festzustellen, die deutlich größer ist als sie bei einer Darstellung der Druckspannungen abhängig vom Biaxialmodul wäre. Die in der Abbildung gezeigte Gerade soll nur die Korrelation zwischen den Daten hervorheben. Die beobachtete Streuung der Meßdaten ist nicht verwunderlich, weil unterschiedliche Depositionsmethoden und -bedingungen benutzt wurden. Für eine genauere experimentelle Überprüfung der Vorhersagen dieses quantitativen Modells müßten

die Teilchenenergien und die benutzten Ionenflüsse bekannt sein, die bei konventionellen Sputtersystemen nicht ohne zusätzlichen Aufwand zu bestimmen sind.

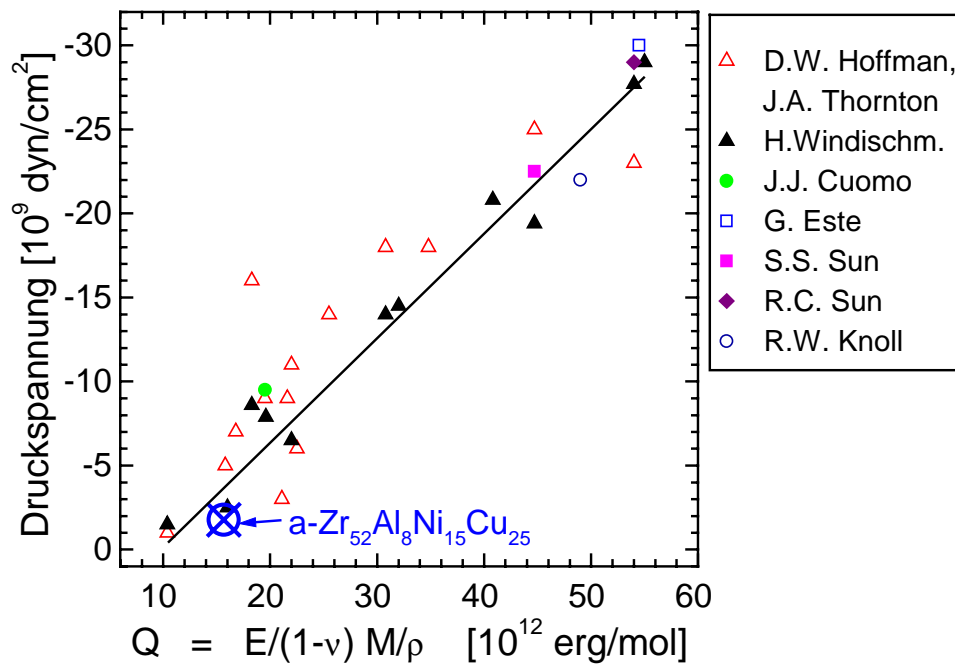


Abbildung 3.10: Abhängigkeit intrinsischer Druckspannungen vom modifizierten Biaxialmodul Q für aus verschiedenen Elementen hergestellte Sputterschichten [68]. Zusätzlich sind die bei einem niedrigen Argondruck gemessenen Druckspannungen der amorphen $Zr_{52}Al_8Ni_{15}Cu_{25}$ -Schichten eingetragen. $1,0 \text{ dyn/cm}^2$ entsprechen $0,1 \text{ Pa}$.

3.2.3 Diskussion der intrinsischen Druckspannungen

Um zu vergleichen, ob das „Atomic Peening - Modell“ auch für die untersuchten Zr-Al-Ni-Cu-Schichten geeignet ist, wurden die bei einem niedrigen Argondruck von $p_{Ar} = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ gemessenen Druckspannungen in die Darstellung in Abbildung 3.10 übertragen. Es zeigt sich, daß die Größenordnung der Druckspannungen zu diesem Modell paßt. Der für die Schichten nachgewiesene Umschlag von Druck- zu Zugspannungen bei einem höheren Argondruck spricht ebenfalls für den „peening“- Mechanismus, weil bei einem höheren Argondruck die energiereichen Argonatome stärker gestreut werden und deshalb mit einer geringeren Energie und mit geringerem Fluß auf der Schicht auftreten. Eine Deutung der Druckspannungen nach dem Modell von Cammarata könnte dagegen nicht die Abhängigkeit der Spannungen vom Argondruck erklären. Daher ist anzunehmen, daß der surface stress beim Wachstum der Sputterschichten nicht den Spannungsmechanismus dominiert. Auch ein Spannungsbeitrag von Restgasatomen und Argonatomen ist nicht völlig auszuschließen. Doch dieser sollte auch deutlich kleiner als der „peening-Effekt“ sein, weil der Anteil an Verunrei-

nigungen in den Schichten sehr gering ist, wie durch die RBS-Spektren in Abschnitt 3.1.3 belegt wird.

3.2.4 Zugspannungsmodelle

3.2.4.a Korngrenzenrelaxationsmodell

Hoffman hat ein Korngrenzenrelaxationsmodell zur Deutung von Zugspannungen in polykristallinen Schichten entwickelt [71], [72]. In diesem Modell wird angenommen, daß beim Zusammenwachsen von Körnern interatomare Wechselwirkungen auftreten, die eine Relaxation der atomaren Abstände in den Korngrenzen bewirken. Zur quantitativen Beschreibung hat Hoffman ein Korngrenzenpotential konstruiert, das aufgrund seines asymmetrischen Verlaufs dazu führt, daß insgesamt die attraktiven Kräfte zwischen den Atomen in den Korngrenzen überwiegen. Aufgrund der anziehenden Wechselwirkung wird im Mittel der Abstand der Atome in den Korngrenzen durch einen Relaxationsprozeß verringert, so daß insgesamt Zugspannungen in der Schicht entstehen. Dabei wird vorausgesetzt, daß eine Dehnung der Körner durch deren Haftung auf dem Substrat begrenzt wird [73]. Folglich ist anzunehmen, daß die Adhäsionskräfte zwischen Schicht und Substrat stärker als die interatomaren Kräfte in der Korngrenze sind [68]. Aus dem Modellpotential hat Hoffman den zu erwartenden mittleren Relaxationsabstand $\langle\Delta\rangle$ abgeschätzt, aus dem sich mit dem mittleren Korndurchmesser $\langle D\rangle$ und dem Biaxialmodul $E_f/(1-\nu_f)$ der Schicht folgende Abschätzung für die Zugspannungen ergibt:

$$\sigma_f = \frac{E_f}{1-\nu_f} \frac{\langle\Delta\rangle}{\langle D\rangle} \quad \text{Gleichung 3.4}$$

3.2.4.b Kornwachstum

Auch durch Kornwachstum können Zugspannungen entstehen bzw. Druckspannungen abgebaut werden. Basierend auf dem Korngrenzenrelaxationsmodell von Hoffman läßt sich die zu erwartende Spannungsänderung abschätzen [73], [74], [75]. Allerdings tritt ein starkes Kornwachstum erst bei höheren Temperaturen auf.

3.2.4.c Einfriermodell

Zur Deutung von Zugspannungen beim Wachstum von amorphen Schichten wurde von Moske und Samwer ein Einfriermodell von Murbach und Wilman weiterentwickelt, das ursprünglich als Zugspannungsmodell für polykristalline Schichten vorgeschlagen wurde [64], [47]. Es wird in diesem Ansatz angenommen, daß die Schicht durch das Auftreffen einzelner Atome zunächst lokal aufgeheizt wird. Beim anschließenden Abkühlen erstarrt das System ab einer

Oberflächenglastemperatur und beim weiteren Abkühlen werden aufgrund der thermischen Kontraktion Zugspannungen erzeugt. Weitere Diskussionen zum Einfriermodell lassen sich in [34], [76], [66] finden.

3.2.5 Diskussion der inneren Zugspannungen

Der theoretische Ansatz des Hoffman-Modells und dessen Anwendung zur Deutung von Zugspannungen in amorphen TbCo- und CuTi-Schichten wird von Geyer ausführlich diskutiert [66]. Die bei einem hohen Argondruck beobachteten leichten Zugspannungen in den amorphen Sputterschichten könnten durch den gleichen Mechanismus erklärt werden. Allerdings wären genauere Untersuchungen der Mikrostruktur wie z. B. der Oberflächentopographie bei diesen Schichten notwendig, um einen Vergleich zu den bereits untersuchten Systemen durchführen zu können.

3.3 Mechanische Spannungen bei zeitlich linearer Temperaturerhöhung

3.3.1 Berechnung von thermischen Spannungen

Die Ursachen für thermische Spannungen in dünnen Schichten sind in den meisten Fällen wesentlich einfacher zu deuten und besser verstanden als für intrinsische Spannungen [75]. Im Gegensatz zu den intrinsischen Spannungen sind die thermischen Spannungen nicht durch das Schichtwachstum verursacht sondern durch die unterschiedlichen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_f und α_s von Schicht (engl. "film") und Substrat. Unter der Annahme, daß die Schicht ideal auf dem Substrat haftet und das Substrat starr ist, ergibt sich für die infinitesimale Dehnung der Schicht:

$$d\varepsilon_f = (\alpha_f - \alpha_s) dT \quad \text{Gleichung 3.5}$$

Nach dem Hook'schen Gesetz lassen sich die biaxialen Filmspannungen σ_f für eine Temperaturerhöhung von T_0 auf T mit dem Biaxiamodul der Schicht B_f folgendermaßen berechnen:

$$\sigma_f = - \int_{T_0}^T B_f (\alpha_f - \alpha_s) dT' \quad \text{Gleichung 3.6}$$

Bei den untersuchten dünnen metallischen Schichten ist deren thermischer Ausdehnungskoeffizient größer als der des Substrats, so daß Druckspannungen erzeugt werden, die ein negatives Vorzeichen besitzen. Dieses Gesetz für die thermischen Spannungen ist nur im elastischen Bereich gültig, wo keine anderen Prozesse eine Spannungsrelaxation bewirken. Bei polykristallinen Schichten treten beispielsweise abhängig vom Spannungszustand und

von der Temperatur verschiedene Relaxationsmechanismen auf, wie Versetzungsgleiten, Versetzungsklettern oder Diffusionskriechen. Letzteres kann entweder über eine Diffusion entlang von Korngrenzen oder durch das Volumen ablaufen [77].

3.3.2 Messung thermischer Spannungen

In Abbildung 3.11 ist eine Messung von thermischen Spannungen in einer amorphen $\text{Zr}_{63}\text{Al}_5\text{Ni}_{14}\text{Cu}_{18}$ – Schicht dargestellt. Die Probe ist zunächst bei Temperaturen von 573 K, 593 K und 613 K jeweils 10 Minuten relaxiert worden, so daß beim Abkühlen keine Spannungsrelaxationen sondern nur noch thermische Spannungen auftreten.

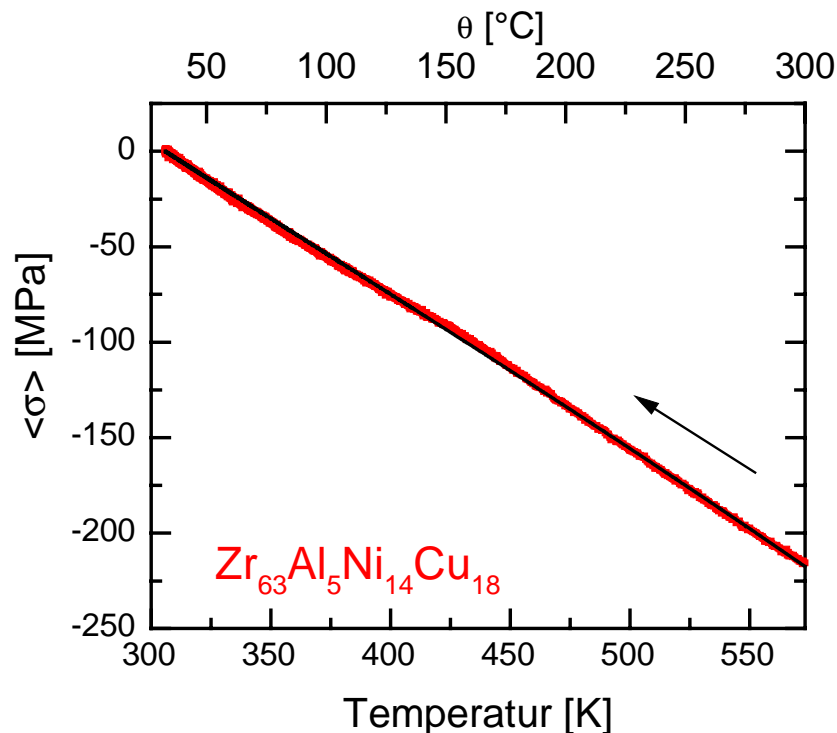


Abbildung 3.11: Thermische Spannungen beim Abkühlen einer 500 nm dicken amorphen $\text{Zr}_{63}\text{Al}_5\text{Ni}_{14}\text{Cu}_{18}$ – Schicht. Die Probe ist vorher auf Temperaturen oberhalb von 573 K geheizt worden. Die schwarze Kurve stellt eine Anpassung durch nicht-lineare Regression dar, durch die der temperaturabhängige Ausdehnungskoeffizient der Schicht bestimmt worden ist.

Wie durch die in Tabelle 2 aufgeführten Daten belegt wird, müssen für eine quantitative Auswertung dieser Messung die Temperaturabhängigkeiten des Biaxialmoduls der Schicht und der Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat berücksichtigt werden. Die Temperaturkoeffizienten für diese Größen werden in der Tabelle durch β, γ, δ bezeichnet. Die Temperaturabhängigkeit des Biaxialmoduls des Substrats wurde für die Auswertungen aller Messungen vernachlässigt, weil dessen Temperaturkoeffizient ϵ im Vergleich zu den anderen Koeffizienten um eine Größenordnung kleiner ist.

Formel	Wert bei $T_0 = 293 \text{ K}$	Temperaturkoeffizient	Referenz
$B_{Si(100)}(T) = B_{Si(100)}(T_0) (1 - \varepsilon (T - T_0))$	$B_{Si(100)}(T_0) = 1,805 \cdot 10^{11} \text{ Pa}$	$\varepsilon \approx 8,3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$	[78]
$B_f(T) = B_f(T_0) (1 - \beta (T - T_0))$	$B_f(T_0) = 130400 \text{ MPa}$	$\beta \approx 6,2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	[79], [80] ²⁵
$\alpha_{Si}(T) = \alpha_0 - \alpha_1 \cdot \exp\left(-\left(\frac{T - T_1}{B}\right)\right)$ $\approx \alpha_{Si}(T_0) (1 + \delta (T - T_0))$	$\alpha_{Si}(T_0) = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$\delta \approx 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$... $3,4 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	[79]
$\alpha_f(T) = \alpha_f(T_0) (1 + \gamma (T - T_0))$	$\alpha_f(T_0) = 8,57 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$\gamma_{bulk} \approx 7,0 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	[79]
	$\alpha_f(T_0) = 8,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$\gamma = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	Messung in Abbildung 3.11

Tabelle 2: Vergleich von Literaturwerten für die temperaturabhängigen Biaxialmoduli und die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $Zr_{63}Al_5Ni_{14}Cu_{18}$ und $Si(100)$ mit Meßergebnissen (in Abbildung 3.11 dargestellt).

Der Biaxialmodul des Substrats geht in die Auswertung der Messungen über die Stoney-Gleichung (Gleichung 2.1) ein. Aus der Messung der thermischen Spannungen der amorphen Schicht kann der thermische Ausdehnungskoeffizient α_f einschließlich seiner Temperaturabhängigkeit γ bestimmt werden. Dazu wird die Messung mit Gleichung 3.6 und den Daten für B_f , β , α , δ aus Tabelle 2 durch nicht-lineare Regression angepaßt. Benutzt wird dafür ein Algorithmus von Mathcad7. Die numerisch ermittelte Anpassung der Messung ist in Abbildung 3.11 durch die schwarze Kurve dargestellt. Die berechneten Fitparameter für den Ausdeh-

²⁵ Die hier angegebene Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmoduls wurde durch „Vibrating Reed“-Messungen an dünnen amorphen $Zr_{65}Al_{7,5}Cu_{27,5}$ -Schichten ermittelt [80]. Alle anderen Daten sind aus Literaturwerten für massive Reinelemente bestimmt worden [79]. Für die $ZrAlNiCu$ -Legierungen wurden der Biaxialmodul und der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient durch Mittelung über die Volumenanteile der einzelnen Komponenten berechnet.

nungskoeffizienten α_f und den Temperaturkoeffizienten γ sind in der letzten Zeile der Tabelle eingetragen. Der Wert für den Ausdehnungskoeffizienten stimmt gut mit dem Literaturwert überein, der durch Mittelung der Ausdehnungskoeffizienten der elementaren Komponenten unter Gewichtung ihrer Volumenanteile berechnet wurde. Die Größenordnung des ermittelten Temperaturkoeffizienten stimmt in etwa mit dem aus Literaturdaten grob abgeschätzten Wert überein. Insgesamt läßt sich daher feststellen, daß sich die 500 nm dicke amorphe Schicht wie eine massive Probe ausdehnt.

3.3.3 Spannungsrelaxation

3.3.3.a Strukturelle Relaxation in amorphen Legierungen

Amorphe Legierungen, die durch schnelles Abschrecken hergestellt werden, besitzen im Ausgangszustand keine zeitlich stabile Struktur [21]. Wenn eine amorphe Probe nach der Herstellung ausgelagert wird, ändern sich ihre physikalischen Eigenschaften, wie zum Beispiel die Viskosität [81], [82] oder die Diffusion [83], [84], gewöhnlich bereits vor der Kristallisation. Diese Phänomene sind typisch für eine strukturelle Relaxation von amorphen Materialien. Der Begriff der „strukturellen Relaxation“ wird von Scherer über eine „zeitabhängige Veränderung von physikalischen Eigenschaften“ definiert [85]. Greer charakterisiert die strukturelle Relaxation als „eine leichte Veränderung von einer Struktur zu einer anderen in einer einzigen amorphen Phase“ [86]. Er weist darauf hin, daß einphasige kristalline Materialien im Gegensatz zu den Gläsern keine infinitesimal unterschiedlichen strukturellen Zustände besitzen. Eine strukturelle Relaxation tritt in allen glasartigen Materialien auf. Sie ist eine intrinsische Eigenschaft des Glaszustands [21]. Egami klassifiziert die beobachteten Relaxationsphänomene, indem er die physikalischen Eigenschaften von amorphen Legierungen in zwei Gruppen unterteilt. Im Experiment beobachtete Eigenschaften, die unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g irreversibel sind, werden in die erste Gruppe und andere Eigenschaften, die unterhalb T_g dagegen reversibel sind, in die zweite eingeordnet. Hinzu kommt eine dritte Gruppe, die aus einer Mischung der ersten beiden besteht. Zur zweiten Gruppe gehören physikalische Eigenschaften, deren Relaxation nach einiger Zeit endet. In diesem Fall spricht Egami von einem „quasi-Gleichgewichtszustand“. Seine Klassifizierung besitzt Gemeinsamkeiten mit einer früher vorgeschlagene Klassifizierung nach topologischer (TSRO) und chemischer (CSRO) Nahordnung.

3.3.3.b Messung der Spannungsrelaxation

In Abbildung 3.12 und Abbildung 3.13 sind Spannungsmessungen an dünnen Zr-Al-Ni-Cu-Schichten mit unterschiedlichen Zusammensetzungen gezeigt, die bei einer zeitlich linearen Temperaturerhöhung gemessen wurden.

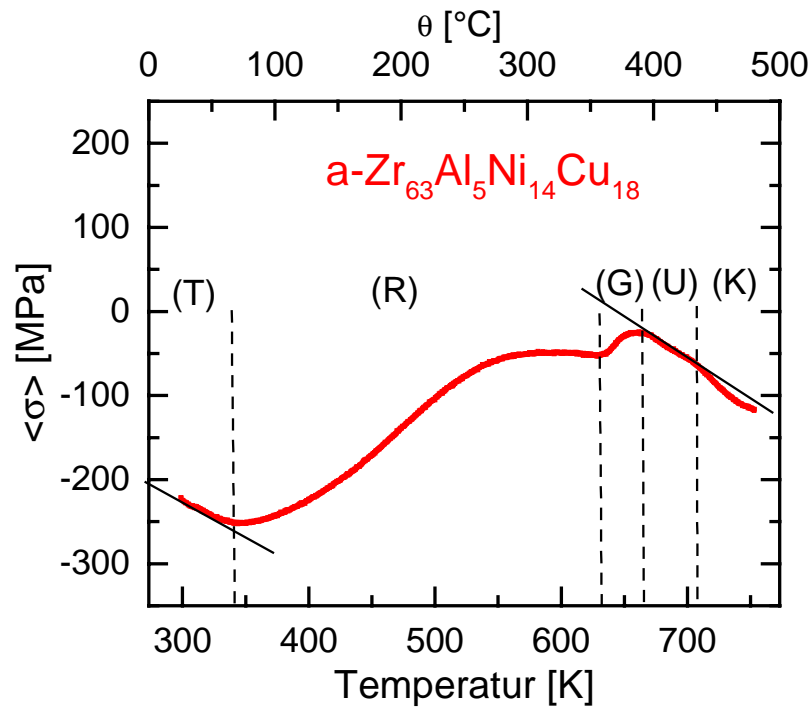


Abbildung 3.12: Mechanische Spannungen in einer amorphen $\text{Zr}_{63}\text{Al}_5\text{Ni}_{14}\text{Cu}_{18}$ – Schicht, $D = 500$ nm, während zeitlich linearer Temperaturerhöhung mit einer Heizrate von 20 K/Min

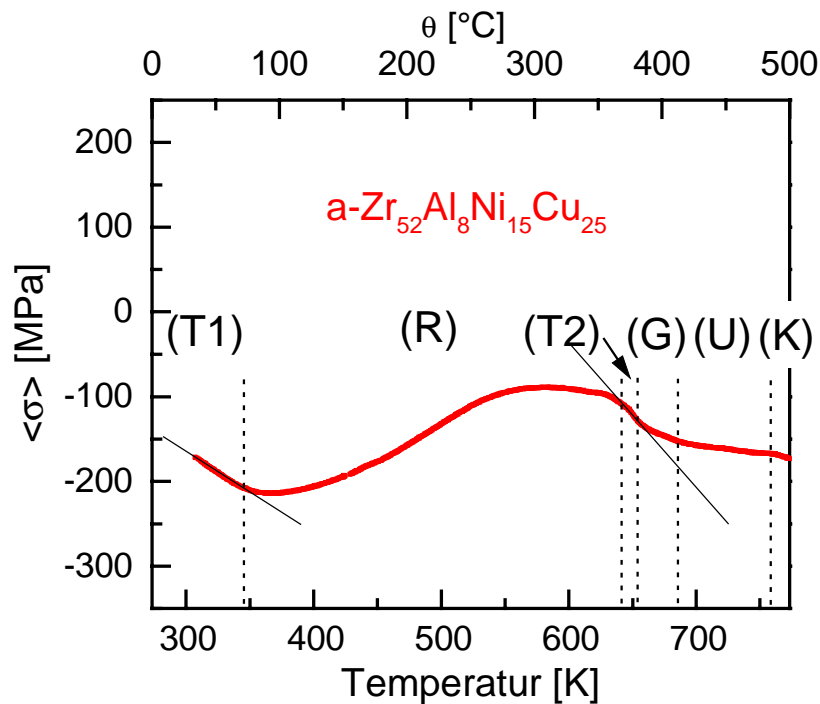


Abbildung 3.13: Mittlere mechanische Spannung einer amorphen $\text{Zr}_{52}\text{Al}_8\text{Ni}_{15}\text{Cu}_{25}$ -Schicht, $D = 500$ nm, abhängig von der Temperatur. Die Heizrate beträgt 20 K/Min.

Für die Darstellung von Spannungsmessungen bei variabler Temperatur ist eine Auftragung der mittleren Spannungen der Schicht gegen die Temperatur sinnvoll. Für das Verständnis der Spannungsrelaxation ist es wichtig, die intrinsischen Spannungen in der Schicht zu berücksichtigen. Dazu wird jeweils aus der Messung intrinsischer Spannungen, die in Abbildung 3.5 bzw. Abbildung 3.6 gezeigt ist, eine mittlere Schichtspannung $\langle \sigma_0 \rangle$ berechnet. Der Wert für diese Anfangsspannung wird zu dem Meßwert $\Delta(\langle \sigma \rangle(T)) = \langle \sigma \rangle(T) - \langle \sigma_0 \rangle$ für die Spannungsänderung bei variabler Temperatur addiert. Die Messungen in Abbildung 3.12 und Abbildung 3.13 werden in die folgenden Bereiche eingeteilt.

- Bereiche (T), (T1), (T2): Thermische Spannungen
- Bereich (R): Irreversible Spannungsrelaxation
- Bereich (G): Bereich des Glasübergangs
- Bereich (U): Bereich der unterkühlten Schmelze
- Bereich (K): Kristallisation

In den Bereichen (T), (T1), (T2) treten hauptsächlich nur thermische Spannungen auf. Bei den Bereichen (R), (G), (U), (K) muß immer berücksichtigt werden, daß sich thermische Spannungen und andere zusätzliche Spannungsänderungen überlagern. In den Bereichen (R), (G), (U) führt eine strukturelle Relaxation zu diesen Spannungsänderungen. Im Bereich (K) kommen Spannungsänderungen aufgrund der Kristallisation hinzu.

Bis zu einer Temperatur von etwa 343 K werden in den Messungen keine signifikanten Spannungsrelaxationen beobachtet. Aus der Steigung der $\langle \sigma \rangle(T)$ -Kurve bestimmte Ausdehnungskoeffizienten stimmen gut mit den durch Mittelung von Volumenanteilen berechneten Werten für massive Proben überein. Für die Zusammensetzung $\text{Zr}_{63}\text{Al}_5\text{Ni}_{14}\text{Cu}_{18}$ wird in Tabelle 2 der berechnete Mittelwert für eine Volumenprobe angegeben. Oberhalb von 343 K werden im Bereich (R) irreversible Spannungsrelaxationen gemessen, die zu einem Abbau von Druckspannungen führen. Bei der Spannungsmessung an der amorphen $\text{Zr}_{52}\text{Al}_8\text{Ni}_{15}\text{Cu}_{25}$ -Schicht in Abbildung 3.13 wird die irreversible Relaxation bei 650 K sehr klein, so daß im Bereich (T2) nur eine thermische Ausdehnung zu beobachten ist. Dagegen wird bei der Messung an der amorphen $\text{Zr}_{63}\text{Al}_5\text{Ni}_{14}\text{Cu}_{18}$ -Schicht in Abbildung 3.12 bis zum Glasübergang nur ein Plateau erreicht. Die Bereiche (G), (U) und (K) werden in den nächsten Abschnitten genauer beschrieben.

3.3.3.c Vergleich von Spannungs- und kalorimetrischen Messungen

In Abbildung 3.14 und Abbildung 3.15 werden die im letzten Abschnitt gezeigten Spannungsmessungen mit differentiell kalorimetrischen Messungen (DSC-Messungen) verglichen. Für die DSC-Messungen wurden freie dünne Schichten präpariert, weil bei diesen die kalorischen Messungen des Glasübergangs genauer als bei beschichteten Substraten sind. Bei einer Schicht auf einem Substrat führen Untergrundbeiträge des Substrats zu einem starken Wärme-
fluß (heat flow) in der DSC-Messung, die eine Detektion des Glasübergangs erschweren oder sogar verhindern. Um für die kalorischen Untersuchungen hinreichend große Probenmassen zu bekommen, wurden relativ dicke Schichten mit einer Dicke von 2-5 μm auf Ionenkristalle gesputtert. Die Schichten wurden anschließend mit destilliertem Wasser vom Substrat abgelöst und mit Aceton und Ethanol im Ultraschallbad gereinigt.

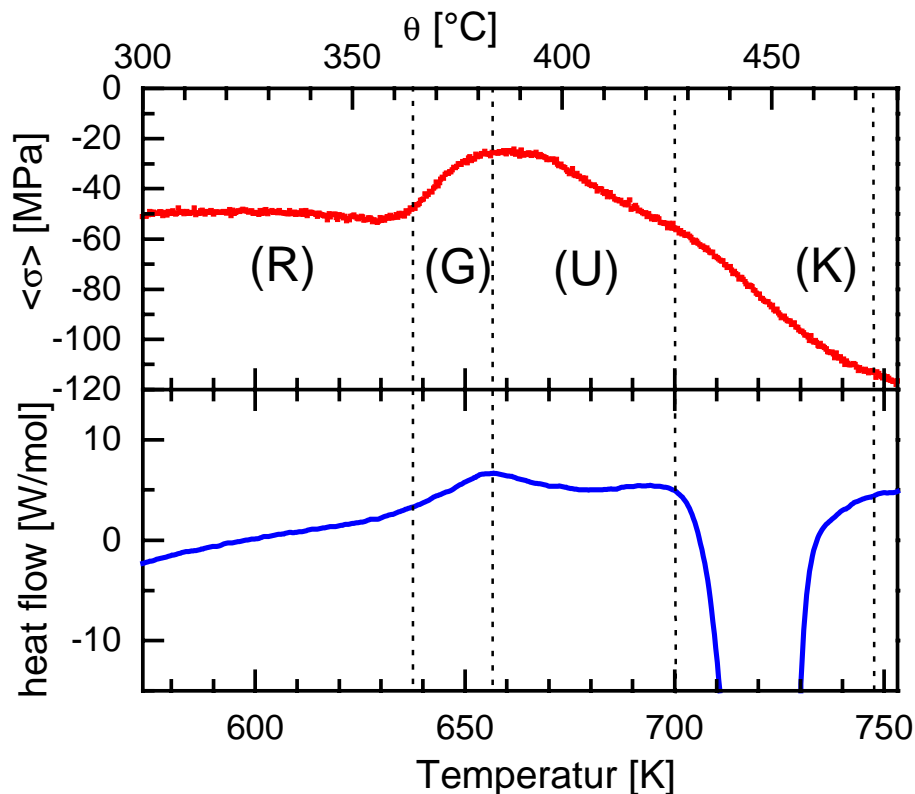


Abbildung 3.14: Vergleich zwischen Spannungs- und DSC-Messungen von amorphen $\text{Zr}_{63}\text{Al}_5\text{Ni}_{14}\text{Cu}_{18}$ – Sputterschichten. Die Probe für die Spannungsmessung hat eine Schichtdicke von 500 nm. Für die DSC-Messung ist eine $5\mu\text{m}$ dicke Schicht auf einen KCl-Einkristall gesputtert und anschließend mit destilliertem Wasser vom Substrat gelöst worden. Die Masse der Probe beträgt 5,83 mg. Beide Messungen sind bei einer Heizrate von 20 K/min erfolgt.

Die DSC-Messung in Abbildung 3.15 erfolgte mit einer Perkin-Elmer DSC6. Die in Abbildung 3.14 gezeigte DSC-Messung wurden von Herrn Zöllmer²⁶ in Kiel mit einer Perkin-Elmer DSC7 durchgeführt. In der Darstellung der DSC-Messungen wird ein endothermer

²⁶ Volker Zöllmer, Lehrstuhl für Materialverbünde, Kiel

Wärme fluß mit einem positiven und ein exothermer Wärme fluß mit einem negativen Vorzeichen versehen. In Tabelle 3 sind die Temperaturen für den Glasübergang und die Kristallisation aufgelistet, die sich aus den DSC-Messungen ergeben. Die Glasübergangstemperatur T_g^{onset} ist als die Temperatur definiert, ab der das metallene Glas auf die Temperaturerhöhung reagiert. Der Übergang macht sich durch eine endotherme Änderung des Wärme flusses bemerkbar. Die Temperatur T_g^{onset} für den Beginn des Glasübergangs wird durch eine Tangentenkonstruktion ermittelt, bei der sich die gesuchte Temperatur aus dem Schnittpunkt von zwei Tangenten ergibt, die an die Meßkurve im Bereich des Glasübergangs angelegt werden.

Es ergeben sich Werte für T_g^{onset} von 637 K für die $\text{Zr}_{63}\text{Al}_5\text{Ni}_{14}\text{Cu}_{18}$ und 655 K für die $\text{Zr}_{52}\text{Al}_8\text{Ni}_{15}\text{Cu}_{25}$ -Schichten bei Heizraten von 20 K/min bzw. 10 K/min. Der Bereich der unterkühlten Schmelze ist durch die Kristallisation der Proben begrenzt, die sich bei der DSC-Messung durch einen starken exothermen Wärme fluß bemerkbar macht. Die Kristallisation setzt bei einer Temperatur von 714 K²⁷ bzw. 733 K ein. Bei gegebenen Heizraten können daher Experimente in der unterkühlten Schmelze in einem Temperaturintervall von 77 K-86 K durchgeführt werden. Im Vergleich zu den in Tabelle 3 angegebenen Literaturwerten für massive Legierungen ist der Bereich der unterkühlten Schmelze für die dünnen Sputterschichten kleiner, aber groß genug, um Spannungsmessungen in der unterkühlten Schmelze durchzuführen. Diese Abweichungen können durch Unterschiede in der Zusammensetzung erklärt werden. Aber auch die intrinsischen Spannungen der dünnen Schichten und die schnelle Abkühlrate bei der Sputterdeposition führen zu Veränderungen von T_g und T_x .

In Abbildung 3.14 läßt sich eine sehr gute Korrelation zwischen den Spannungs- und DSC-Messungen an den $\text{Zr}_{63}\text{Al}_5\text{Ni}_{14}\text{Cu}_{18}$ -Schichten feststellen. Es treten deutliche Änderungen in der Spannungskurve während des Glasübergangs im Bereich (G) und nur leichte aber signifikante Änderungen bei der Kristallisation im Bereich (K) auf. Dabei stimmen die aus der DSC-Messung ermittelten Anfangs- und Endtemperaturen beider Prozesse genau mit den Temperaturen überein, bei denen sich der Verlauf der Spannungskurve ändert. Durch die Spannungsmessung wird deutlich, daß während des Glasübergangs die Druckspannungen in der Schicht sehr schnell abnehmen und beim Erreichen der unterkühlten Schmelze fast vollständig abgebaut sind. In der unterkühlten Schmelze steigen die mittleren Druckspannungen $\langle\sigma\rangle$ betragsmäßig linear mit der Temperatur an. Die Kristallisation in der Schicht führt nur zu ei-

²⁷ In der Darstellung der DSC-Messung in Abbildung 3.14 ist der scharfe exotherme Peak der Kristallisation nicht vollständig gezeigt, weil sonst der Glasübergang nicht deutlich genug sichtbar wäre. Eine Temperatur von 714 K für den Beginn der Kristallisation ergibt sich bei Betrachtung des ganzen Kristallisationspeaks durch eine Tangentenkonstruktion.

nem leichten Abknicken der Spannungskurve, wobei der Betrag für die Steigung der $\langle\sigma\rangle(T)$ -Kurve etwas größer wird.

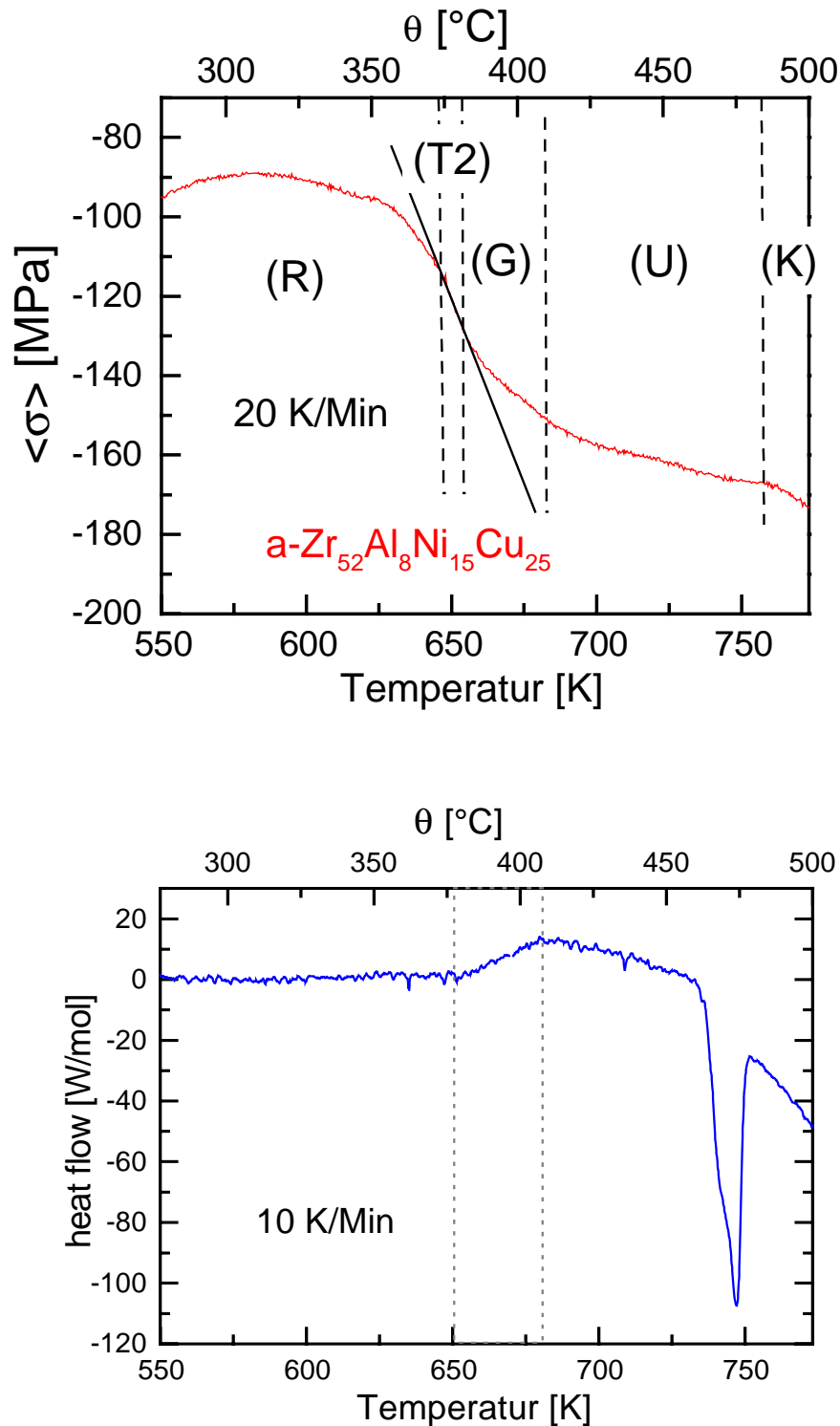


Abbildung 3.15: Spannungsmessung an einer amorphen $\text{Zr}_{52}\text{Al}_8\text{Ni}_{15}\text{Cu}_{25}$ -Schicht, $D = 500$ nm, 20K/Min im Vergleich zu einer DSC-Messung an einer $2\mu\text{m}$ dicken amorphen $\text{Zr}_{52}\text{Al}_8\text{Ni}_{15}\text{Cu}_{25}$ -Schicht, $m = 1,46$ mg, 10K/Min. Die Schicht wurde auf einen NaCl-Einkristall gesputtert und anschließend mit destilliertem Wasser abgelöst.

	Zr ₆₃ Al ₅ Ni ₁₄ Cu ₁₈ Sputterschicht	Zr ₅₂ Al ₈ Ni ₁₅ Cu ₂₅ Sputterschicht	Zr ₅₂ Al ₈ Ni ₁₅ Cu ₂₅ Sputterschicht (Messung nicht gezeigt)	Zr ₆₅ Al _{7.5} Ni ₁₀ Cu _{17.5} amorphe Bänder [87]	Zr ₅₅ Al ₁₀ Ni ₁₀ Cu ₂₅ massiv (casting) [51]
Heizrate [K/Min]	20	10	20	40	40
T _g ^{onset} [K]	637	655	660	627	683
T _x [K]	714 (siehe Fußnote auf S.40)	733	746	751	769
T _g ^{onset} -T _x [K]	77	78	86	124	86

Tabelle 3: Vergleich von Glasübergangs- und Kristallisationstemperaturen für Sputterschichten mit Literaturwerten für amorphe Bänder und massive Proben

Eine ausführliche Darstellung der Spannungsmessungen bei der Kristallisation erfolgt im Abschnitt 3.4.1. Die Spannungsmessung an einer amorphen Zr₅₂Al₈Ni₁₅Cu₂₅-Schicht in Abbildung 3.15 ergibt zusammen mit der entsprechenden DSC-Messung die gleichen Resultate. Ein wichtiger Unterschied bei dieser Messung ist, daß bereits vor dem Glasübergang die irreversible Spannungsrelaxationen (Bereich R) vollständig abgeschlossen sind, so daß im Bereich (T2) nur thermische Spannungen gemessen werden. Diese Annahme wird dadurch bestätigt, daß die Kurvensteigung im Bereich (T2) gut zu der Steigung paßt, die während des Abkühlens der Probe gemessen wird. Zu diesen thermischen Druckspannungen kommt beim Glasübergang ein Relaxationsprozeß hinzu, der zu einem Abbau von Druckspannungen führt. Durch die Überlagerung beider Anteile macht sich der Glasübergang bei dieser amorphen Legierung durch ein Abknicken der Spannungskurve bemerkbar. Die Spannungsmessungen an den Zr₆₃Al₅Ni₁₄Cu₁₈ und Zr₅₂Al₈Ni₁₅Cu₂₅-Schichten bestätigen daher beide, daß beim Glasübergang ein Relaxationsprozeß zu einem Abbau von Druckspannungen führt. Dieser Prozeß wird beim Erreichen der Glasübergangstemperatur schnell genug, um im Experiment nachgewiesen werden zu können. Durch die Heizrate des Experiments wird die Zeitskala vor-

gegeben, die für die Untersuchung des Relaxationsprozesses zur Verfügung steht. Die bei einer Heizrate von 20K/Min durchgeführten Experimente ermöglichen eine Untersuchung von langsamen Relaxationsprozessen auf Zeitskalen in der Größenordnung von 10 bis 100 Sekunden.

3.3.3.d Diskussion der Spannungsrelaxation

Eines der bekanntesten theoretischen Modelle zur Beschreibung der Relaxation in Gläsern ist das „Freie-Volumen-Modell“ von Cohen und Turnbull [85]. Die im letzten Abschnitt beschriebenen Spannungsrelaxationen werden zunächst im Rahmen dieses Modells diskutiert. In Abbildung 3.16 ist ein Schema für die Änderung des reduzierten freien Volumens x in einem Glas während des schnellen Abkühlens und anschließenden kontinuierlichen Heizens gezeigt. Diese Darstellung stammt von van den Beukel [88].

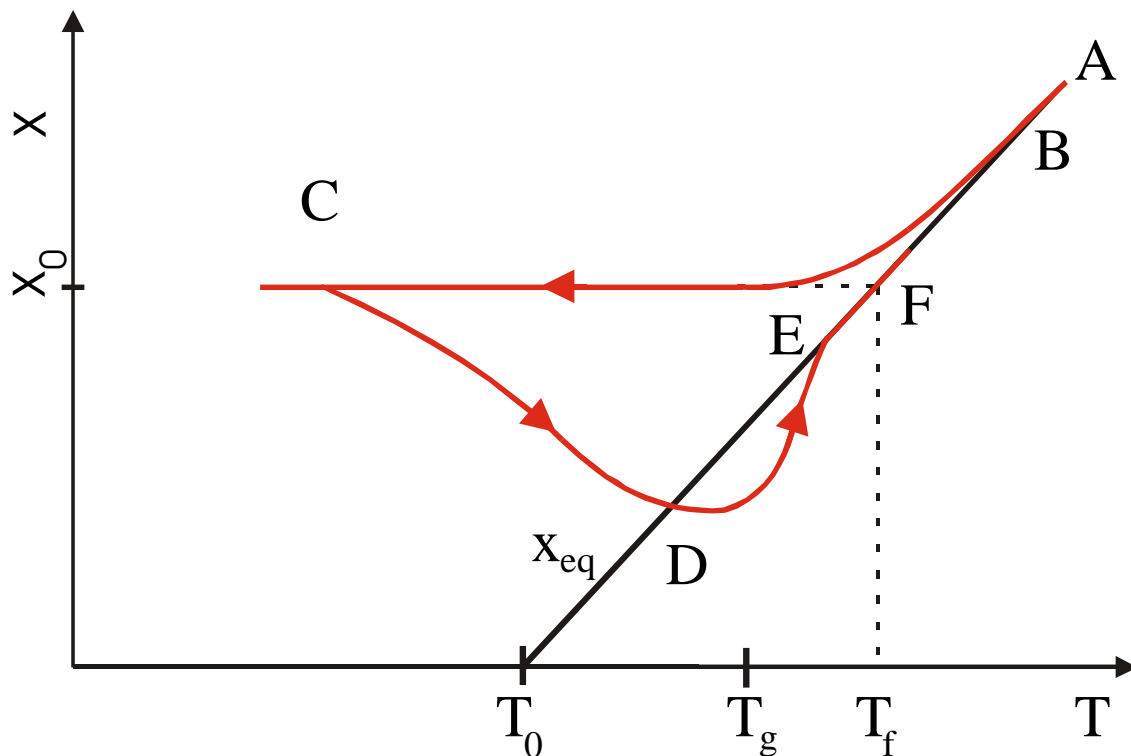


Abbildung 3.16: Reduziertes freies Volumen abhängig von der Temperatur für ein Glas, das schnell abgeschreckt und anschließend kontinuierlich geheizt wird (Nach [88])

Durch die mit x_{eq} beschriftete schwarze Gerade wird näherungsweise die Temperaturabhängigkeit für den metastabilen Gleichgewichtswert des reduzierten freien Volumens beschrieben. Beim schnellen Abschrecken des Glases ist die Kinetik zwischen den Punkten A und B zunächst schnell genug, um das freie Volumen im Gleichgewicht zu halten. Bei tieferen Temperaturen kann der Gleichgewichtswert x_{eq} nicht mehr erreicht werden und zwischen den Punkten B und C wird ein Überschußvolumen x_0 eingefroren. Dieses Überschußvolumen ent-

spricht dem gleichen Wert, den eine Probe im Gleichgewicht bei der fiktiven Temperatur T_f hätte. Beim kontinuierlichen Heizen der Probe strebt das freie Volumen zwischen den Punkten C und D in Richtung des Gleichgewichtswertes. Die Gleichgewichtskurve wird schließlich geschnitten, weil die Kinetik des Glases zu langsam ist, um der Temperaturerhöhung zu folgen. Zwischen D und E ist das freie Volumen kleiner als im Gleichgewicht und daher nimmt in diesem Bereich das reduzierte freie Volumen mit der Temperatur zu. In diesem Bereich findet der endotherme Glasübergang statt. Schließlich wird bei E die Gleichgewichtskurve erreicht. Die Probe folgt dann solange diesem Verlauf, bis sie kristallisiert.

Die irreversiblen Spannungsrelaxationen, die in den Spannungsmessungen unterhalb der Glasstemperatur beobachtet werden, können nach der Freie-Volumen-Theorie gedeutet werden. Beim Aufheizen der amorphen Schicht wird das Überschußvolumen im metallenen Glas abgebaut. Bei diesem Prozeß steigt die Dichte in der Schicht an, so daß die Druckspannungen in der Schicht abgebaut werden. Durch Dichtemessungen und Messungen der Positronenvernichtung in massiven metallenen $Zr_{46,7}Ti_{8,3}Cu_{7,5}Ni_{10}Be_{27,5}$ - und $Zr_{65}Al_{7,5}Ni_{10}Cu_{17,5}$ - Gläsern wird bestätigt, daß beim Heizen das Überschußvolumen abgebaut wird [22], [23]. Aus den Spannungsmessungen an den amorphen Schichten kann die relative Volumenänderung für die irreversiblen Relaxation abgeschätzt werden. Die quantitative Berechnung von Volumenänderungen mit Gleichung 3.7 wird im nachfolgenden Abschnitt 3.4.3 genauer beschrieben. Es ergibt sich für das Ausheilen des Überschußvolumens eine Volumenabnahme um -0,2 %. Für Dichtemessungen an amorphen $Zr_{65}Al_{7,5}Ni_{10}Cu_{17,5}$ -Bändern wird für eine irreversible Relaxation eine Zunahme der Dichte um +0,1% bei einer Meßgenauigkeit von etwa $\pm 0,2\%$ genannt [23]. Die Abweichungen zwischen den Spannungs- und Dichtemessungen liegen im Bereich des angegebenen Fehlers. Die größeren Volumenänderungen in den dünnen Schichten könnten auch dadurch verursacht sein, daß bei der Herstellung der Proben in den dünnen Schichten aufgrund der höheren Abkühlrate mehr freies Volumen eingefroren wird als bei amorphen Bändern.

Die in den Spannungsmessungen beim Glasübergang beobachtete starke Abnahme der Druckspannungen läßt sich nicht mit dem Verlauf des reduzierten freien Volumens in Abbildung 3.16 erklären. Nachdem die Gleichgewichtskurve durchlaufen ist, müßte während des Glasübergangs wieder freies Volumen eingebaut werden. Nach diesem Modell müßten beim Glasübergang durch den Einbau von freiem Volumen Druckspannungen in den dünnen Schichten erzeugt werden, falls keine zusätzlichen Relaxationsprozesse ablaufen.

Eine Möglichkeit zur Deutung der Spannungsmessungen im Bereich des Glasübergangs wäre, daß beim Erreichen der Glastemperatur ein Fließprozeß einsetzt, der zu einem Abbau der Druckspannungen führt. Dieser Fließprozeß wird erst ab der Glastemperatur schnell genug, um im Experiment beobachtet zu werden. Für einen Fließprozeß spricht, daß die Spannungen beim Glasübergang fast vollständig abgebaut werden. Die Abnahme von Druckspannungen durch den Fließprozeß müßte stärker als der Beitrag des freien Volumens sein.

Nach Erreichen der unterkühlten Schmelze wird in den Spannungsmessungen eine Zunahme von Druckspannungen mit steigender Temperatur festgestellt. Diese Druckspannungen könnten aufgrund von thermischer Ausdehnung der unterkühlten Schmelze verursacht sein. Eine Flüssigkeit, die sich auf einem Substrat befindet kann auch Spannungen auf die Unterlage übertragen, wie Berechnungen von Spaepen zeigen [89]. Spaepen berücksichtigt in seiner Betrachtung Beiträge von Oberflächen- und Grenzflächenspannungen. Er berechnet die Krümmung eines Substrats, die durch die Kapillarkräfte eines flüssigen Tropfens erzeugt wird. Auch bei einer glatten flüssigen Schicht auf einem Substrat treten Kapillarkräfte auf, die Spannungen auf die Unterlage übertragen können.

3.4 Kristallisation

3.4.1 Spannungsänderungen bei Kristallisation

Beim Vergleich von DSC- und Spannungsmessungen im letzten Abschnitt wird bereits erwähnt, daß mit der einsetzenden Kristallisation von amorphen Zr-Al-Ni-Cu-Schichten nur geringe Änderungen im Verlauf der Spannungskurven verbunden sind. Zur Verdeutlichung der bei der Kristallisation ablaufenden Prozesse werden in Abbildung 3.17 zwei unterschiedlich durchgeführte Spannungsmessungen verglichen. Die rote Kurve beschreibt den Verlauf der mechanischen Spannungen einer amorphen $\text{Zr}_{63}\text{Al}_5\text{Ni}_{14}\text{Cu}_{18}$ -Schicht, die bei der Temperatur T_x kristallisiert wird, weiter bis 753K geheizt wird, 10 Minuten bei dieser Temperatur gehalten wird und anschließend abkühlt. Durch die blaue Kurve wird eine Spannungsmessung an einer vergleichbaren Schicht beschrieben, die während der gesamten Temperaturbehandlung amorph bleibt. Beim direkten Vergleich der Messungen fällt auf, daß beim Abkühlen der kristallisierten Schicht deutlich stärkere Zugspannungen als bei der amorphen Probe entstehen. Diese Zugspannungen können sogar so stark sein, daß die dünne Schicht vom Substrat abplatzt.

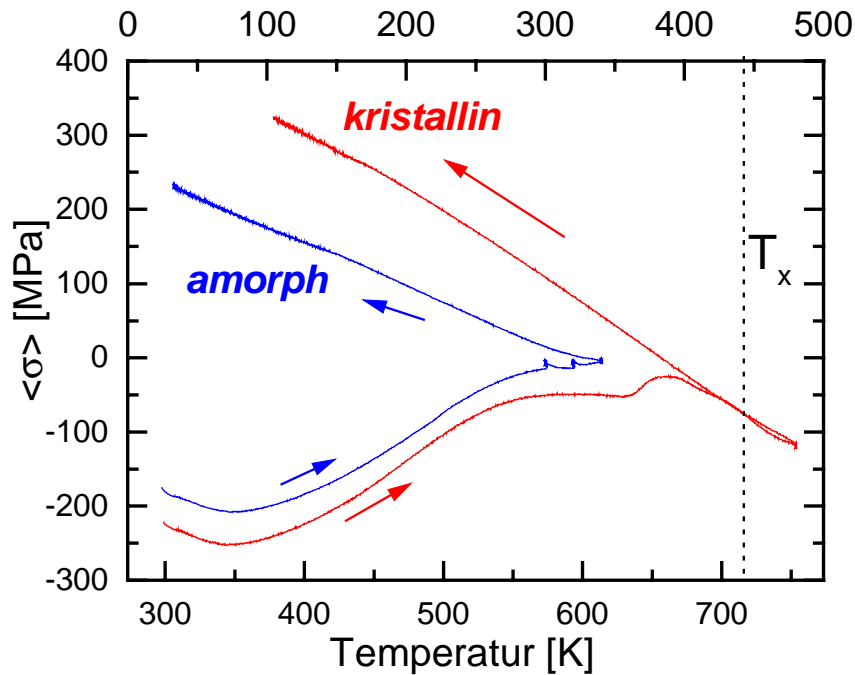


Abbildung 3.17: Mechanische Spannungen während und nach der Kristallisation einer amorphen $\text{Zr}_{63}\text{Al}_5\text{Ni}_{14}\text{Cu}_{18}$ -Schicht ($D = 500 \text{ nm}$), dargestellt durch die rote Kurve. Im Vergleich dazu wird durch die blaue Kurve eine Spannungsmessung gezeigt, bei der eine $\text{Zr}_{63}\text{Al}_5\text{Ni}_{14}\text{Cu}_{18}$ -Schicht ($D = 500 \text{ nm}$) während der gesamten Temperaturbehandlung amorph bleibt. Bei der kristallisierten Schicht treten beim Abkühlen deutlich stärkere Zugspannungen als bei der amorphen Probe auf. Die Heizrate beträgt 20 K/min und die Abkühlrate -20 K/min .

3.4.2 Strukturanalyse vor und nach der Kristallisation

Für eine Interpretation der im letzten Kapitel 3.4.1 diskutierten Spannungsmessungen ist eine Strukturanalyse an den untersuchten Schichten notwendig. In Abbildung 3.18 ist das Röntgendiffraktogramm für eine $\text{Zr}_{63}\text{Al}_5\text{Ni}_{14}\text{Cu}_{18}$ -Schicht dargestellt, die bei Temperaturen von 573 K , 593 K und 613 K schrittweise jeweils 10 Minuten lang ausgelagert worden ist. Durch die Messung wird bestätigt, daß die Schicht nach dieser Auslagerung vollständig amorph geblieben ist. Denn aus der Weitwinkelbeugung ergibt sich das für amorphe Schichten charakteristische breite Maximum. In der Messung sind keine Anzeichen für kristalline Anteile festzustellen. In Abbildung 3.19 und Abbildung 3.20 sind Röntgendiffraktogramme von kristallisierten $\text{Zr}_{63}\text{Al}_5\text{Ni}_{14}\text{Cu}_{18}$ und $\text{Zr}_{52}\text{Al}_8\text{Ni}_{15}\text{Cu}_{25}$ -Schichten gezeigt. Durch diese Messung wird nachgewiesen, daß sich bei der Kristallisation die intermetallischen Phasen Zr_2Cu , ZrCu , Zr_2Ni und Zr_3Al bilden. Die gleiche Phasenbildung wird in der Literatur auch für die Kristallisation von massiven $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ -Proben angegeben [8].

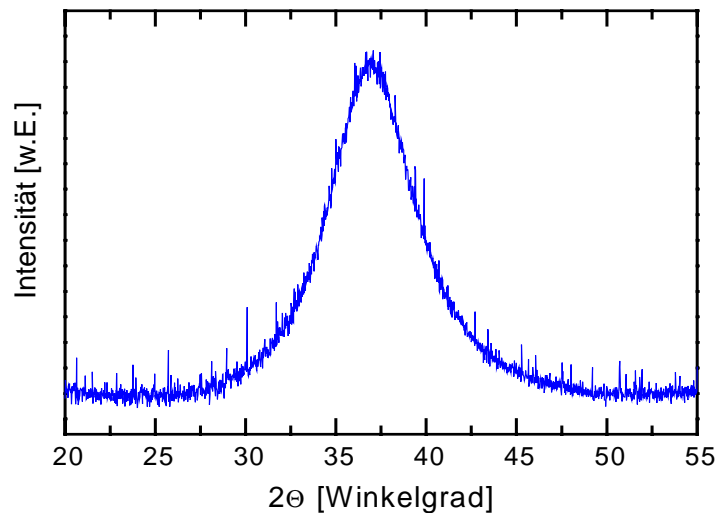


Abbildung 3.18: Röntgendiffraktogramm für eine $\text{Zr}_{63}\text{Al}_5\text{Ni}_{14}\text{Cu}_{18}$ -Schicht ($D = 500 \text{ nm}$) nach Auslagerung bis 613 K. An der Probe sind zuvor die in Abbildung 3.17 durch die blaue Kurve dargestellten Spannungsmessungen durchgeführt worden.

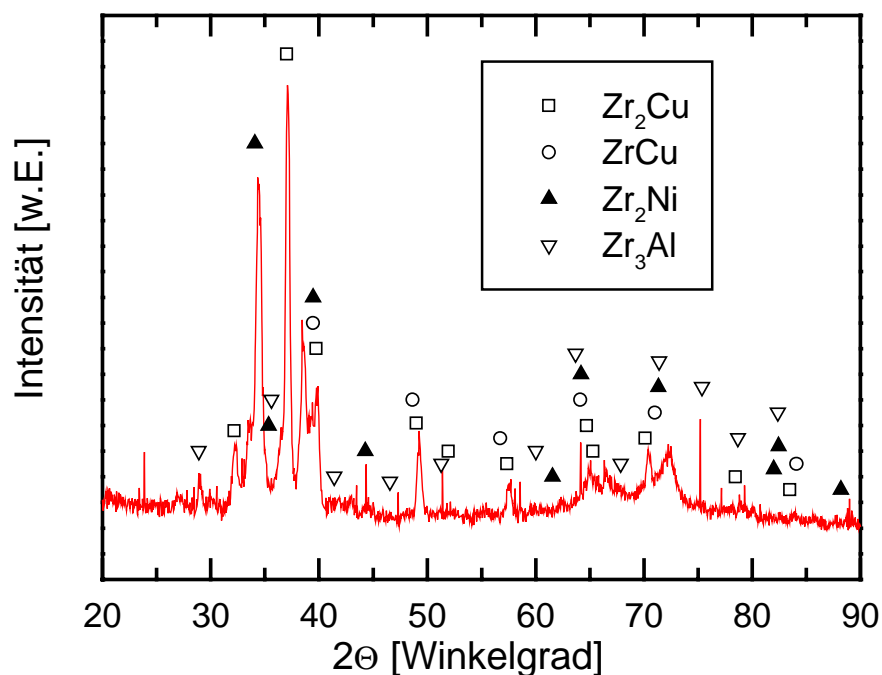


Abbildung 3.19: Röntgendiffraktogramm einer $\text{Zr}_{63}\text{Al}_5\text{Ni}_{14}\text{Cu}_{18}$ -Schicht ($D = 500 \text{ nm}$) nach Kristallisation. Die Probe ist vorher bei der in Abbildung 3.17 gezeigten Spannungsmessung auf eine Temperatur von 753 K geheizt und 10 Minuten lang ausgelagert worden. Bei 714 K hat die Kristallisation eingesetzt.

Im Rahmen der Nachweisgenauigkeit der Röntgenbeugung ist auszuschließen, daß zwischen Schicht und Substrat eine Interdiffusion mit anschließender Silizidreaktion abläuft, weil in den Diffraktogrammen der kristallisierten Proben keine Reflexe einer bekannten Silizid-Phase zugeordnet werden können. Noch deutlicher wird für die bei 613 K ausgelagerte Probe gezeigt, daß sich keine Silizid-Phase gebildet hat, weil in dem Diffraktogramm keine kristalli-

nen Reflexe vorhanden sind. In diesem Zusammenhang muß beachtet werden, daß die dünnen Schichten bei der Herstellung auf die natürliche Oxidschicht der Silizium -Einkristalle deponiert werden. Diese Siliziumoxidschicht wirkt als Diffusionsbarriere gegen die Diffusion von Atomen der Schicht in das Silizium, so daß eine Silizidbildung gehemmt wird.

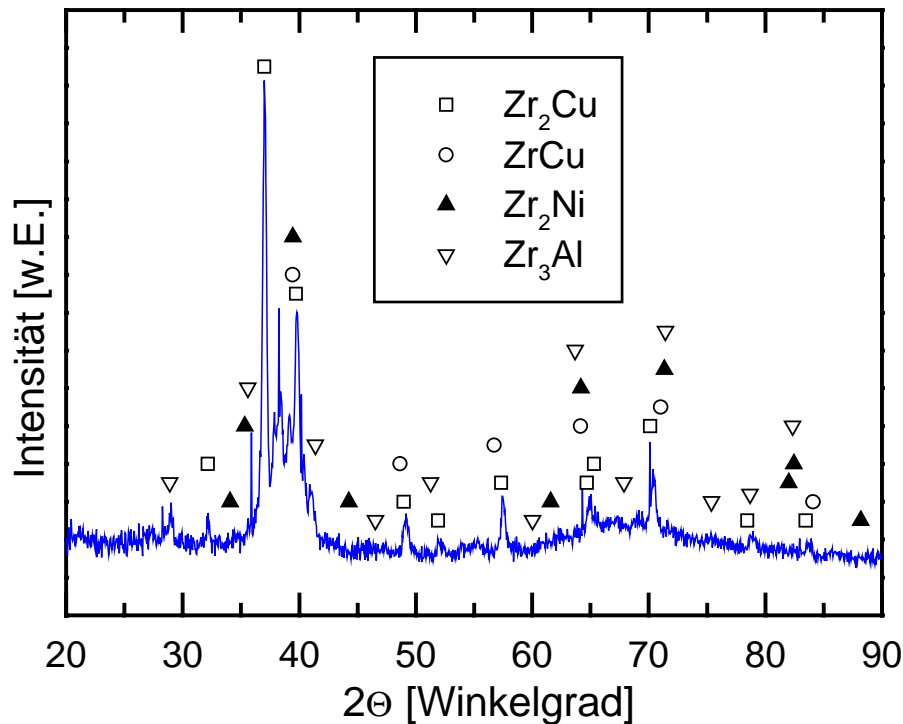


Abbildung 3.20: Röntgendiffraktogramm einer $Zr_{52}Al_8Ni_{15}Cu_{25}$ -Schicht ($D = 500 \text{ nm}$) nach Kristallisation.

3.4.3 Diskussion der Spannungsänderungen bei der Kristallisation

Die geringfügigen Spannungsänderungen bei der Kristallisation der amorphen Zr-Al-Ni-Cu-Schichten deuten darauf hin, daß beim Kristallisationsprozeß nur kleine Volumenänderungen auftreten. Eine quantitative Abschätzung der relativen Volumenänderung $\Delta V/V$ aus der gemessenen mechanischen Spannung σ kann nach Gleichung 3.7 durchgeführt werden, die im Anhang 6.1 hergeleitet wird.

$$\frac{\Delta V}{V} = -\left(2 - 4\nu_f\right) \frac{\sigma}{E_f} \quad \text{Gleichung 3.7}$$

Aus der Gleichung folgt, daß für die Berechnung der Volumenänderung neben der mechanischen Spannung der Schicht auch deren Elastizitätsmodul E_f und Poisson-Zahl ν_f benötigt werden. Aus der Arbeit von Kempen ergibt sich, daß der Wert des Elastizitätsmoduls von

amorphen $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7,5}\text{Cu}_{27,5}$ - Schichten nach Relaxation und Kristallisation um etwa 80% angestiegen ist [80]. Unmittelbar bei der Kristallisation nimmt er um etwa 15% zu. Dieser Beitrag muß daher berücksichtigt werden, wobei angenommen wird, daß er für die amorphen $\text{Zr}_{63}\text{Al}_5\text{Ni}_{14}\text{Cu}_{18}$ -Schichten in der gleichen Größenordnung liegt. Die Poisson-Zahl für die Querkontraktion kann näherungsweise als konstant angenommen werden. Aus der in Abbildung 3.17 gezeigten Spannungsmessung ergibt sich dann eine relative Volumenänderung von -0,3 % zwischen der unrelaxierten amorphen und der abgekühlten kristallisierten Schicht. Ohne Berücksichtigung der unterschiedlichen Elastizitätsmoduln der kristallinen und amorphen Schichten ergibt sich ein Wert von -0,4 %. Zum Vergleich kann aus der in der Abbildung gezeigten blauen Spannungskurve die Volumenänderung für die irreversible Relaxation einer amorphen Schicht abgeschätzt werden. Durch Ausheilen von Überschußvolumen nimmt das Volumen um -0,2 % ab. Bei der Berechnung wird eine Zunahme des Elastizitätsmoduls von der unrelaxierten zur relaxierten Probe um 55 % angenommen [80]. Ohne diese Korrektur für den Elastizitätsmodul ergibt sich ein Wert von -0,26 %. Die Genauigkeit für die Bestimmung der Spannungsänderungen ist für das vorliegende Experiment mit einem Wert von $\Delta\sigma = \pm 0,35 \text{ MPa}$ ²⁸ sehr groß. Nach Gleichung 3.7 liegt die Auflösungsgrenze für Volumenänderungen damit bei $4 \cdot 10^{-6}$.

In der Literatur wird für die Dichteänderung von amorphen $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17,5}$ -Bändern eine Zunahme der Dichte zwischen einer unrelaxierten und einer kristallisierten Probe um 0,5 % bei einer Meßgenauigkeit von etwa $\pm 0,2$ % angegeben [23]. Für amorphe $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}$ - bzw. $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ -Spritzgußproben wird ein Dichteunterschied von 0,30 % bzw. 0,44 % genannt [8]. Die Werte für die dünnen Sputterschichten, die amorphen Bänder und die Spritzgußproben liegen daher in der gleichen Größenordnung. Für das spezifische Volumen des massiven Glasbildners Vitreloy1 wird in der Literatur ein Unterschied von etwa 1% zwischen kristallinen amorphen Proben angegeben [90]. Alle Daten für die Multikomponentengläser bestätigen, daß diese sehr dicht gepackt sind. Die hohe Packungsdichte ist ein charakteristisches Merkmal für gute massive metallene Glasbildner.

Bei konventionellen metallenen Gläsern mit einer höheren kritischen Abkühlrate als die zuletzt genannten, wird ein größerer Dichteunterschied festgestellt, der zwischen 2-3 % liegt [8]. Die grundsätzlich unterschiedlichen Kristallisationseigenschaften zwischen massiven und

²⁸ Zur Bestimmung der Auflösungsgrenze wird die Abkühlkurve in einem Temperaturintervall von 523 K-623 K durch lineare Regression angepasst. Die dabei berechnete Standardabweichung für den Wert des Achsenabschnitts von der Fitgeraden wird als Maß für das Auflösungsvermögen gewählt.

konventionellen metallenen Glasbildnern werden durch einen Vergleich der vorliegenden Messungen mit Spannungsmessungen an binären Cu-Ti-Schichten aus der Arbeit von v. Hülsen deutlich [44]. Bei amorphen $\text{Cu}_{30}\text{Ti}_{70}$ -Schichten ist die Kristallisation mit plötzlich einsetzenden starken Zugspannungen verbunden, die durch den größeren Dichteunterschied zwischen den amorphen und kristallinen Schichten erklärt werden. Im Unterschied zu den Zr-Al-Ni-Cu-Schichten liegen die Glas- und Kristallisationstemperaturen von amorphen Cu-Ti-Schichten sehr dicht zusammen [76]. Daher ist davon auszugehen, daß vor der Kristallisation kein Glasübergang abläuft. Ein neues Resultat der Spannungsmessungen an den Zr-Al-Ni-Cu-Schichten ist, daß unmittelbar bei der Kristallisation nur geringfügige Spannungsänderungen gemessen werden. Daraus kann geschlossen werden, daß die Volumenänderungen beim Kristallisationsprozeß sehr klein sind. Das leichte Abknicken des Spannungsverlaufs nach der Kristallisation kann auch durch unterschiedliche elastische Konstanten und Ausdehnungskoeffizienten der kristallinen Schicht gedeutet werden.

3.5 Viskositätsmessungen

3.5.1 Berechnung der Viskosität aus der isothermen Spannungsrelaxation

Wie im Abschnitt 3.3.3.a bis 3.3.3.c diskutiert wurde, ist die Relaxation von mechanischen Spannungen sowohl Temperatur- als auch zeitabhängig. Bei dünnen amorphen Schichten wird sie durch deren Viskosität bestimmt, weil der Abbau der Spannungen durch einen Fließprozeß erfolgt. Daher kann durch Messung des Fließens die Viskosität der Schicht ermittelt werden. Um eine Separation zwischen der Zeit- und der Temperaturabhängigkeit der Viskosität zu erreichen, ist es sinnvoll, die Spannungsrelaxation einerseits bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit zu messen, und sie andererseits während eines schnellen Heizprozesses zu untersuchen. Um diese Bedingungen zu realisieren, wird von Witvrouw und Spaepen ein stufenförmiger Heizprozeß benutzt, der durch eine zeitlich wechselnde Abfolge von Heizvorgängen und isothermen Zwischenschritten besteht [27].

Für die Messungen an den Zr-Al-Ni-Cu-Schichten wird ein ähnliches in Abbildung 3.21 dargestelltes Temperaturprofil gewählt, wobei die einzelnen Heizschritte aber dadurch verbessert worden sind, daß die Proben definierter mit linearen Temperaturrampen geheizt werden.

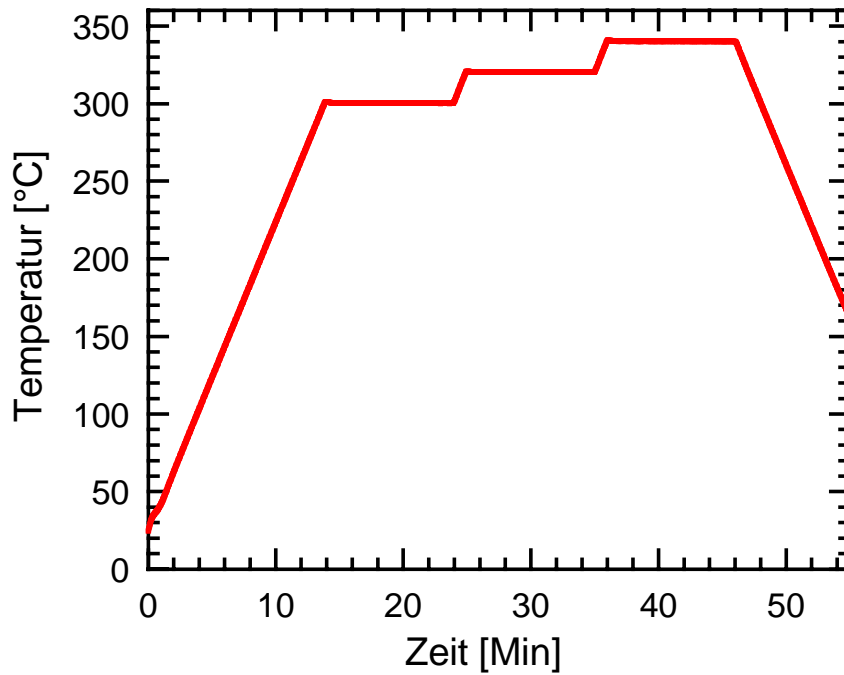


Abbildung 3.21: Gemessene Probertemperatur abhängig von der Zeit für einen stufenförmigen Heizprozeß

Nach Witvrouw und Spaepen ist für den isothermen Fließprozeß folgender Zusammenhang zwischen der Viskosität η und der Spannungsrelaxation gegeben, der im Anhang 6.2 hergeleitet und diskutiert wird:

$$\ln\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right) = -\frac{1}{6} \cdot \frac{E_f}{1-\nu_f} \int_0^t \frac{dt'}{\eta(t')} \quad \text{Gleichung 3.8}$$

Diese Gleichung gilt nur für homogenes Newton'sches Fließen, das bei relativ hohen Temperaturen ($2/3 T_g < T < T_g$) und niedrigen Schubspannungen ($\sigma < 10^{-2} G$, G : Schermodul) beobachtet wird [91]. Im Gegensatz dazu tritt bei starken Schubspannungen bzw. niedrigen Temperaturen inhomogenes Fließen auf, bei dem die plastische Dehnung in wenigen dünnen Scherbändern lokalisiert ist [92]. Für den Schermodul G der untersuchten Zr-Al-Ni-Cu-Schichten ist kein Literaturwert bekannt. Der Wert wird in der gleichen Größenordnung liegen wie der Schermodul $G = 3,3 \cdot 10^{10}$ Pa für das massive $\text{Zr}_{41,2}\text{Ti}_{13,5}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{12,5}\text{Be}_{22,5}$ -Glas [93]. Die Bedingungen für homogenes Fließen sind für die im nächsten Abschnitt dargestellten Messungen erfüllt, weil die Experimente bei Temperaturen oberhalb $2/3 T_g$ durchgeführt werden und die Spannung in der Schicht kleiner ist als der aus $\sigma_{\max} = 10^{-2} G$ abgeschätzte Maximalwert von 330 MPa. In Gleichung 3.8 wird durch η die momentane Viskosität bezeichnet. Dabei wird deren Zeitabhängigkeit durch strukturelle Relaxation des Glases in einen metastabilen Gleichgewichtszustand verursacht. Für Silikatgläser

und auch für aus der Schmelze abgeschreckte metallene Gläser wird die in Gleichung 3.11 angegebene lineare Zeitabhängigkeit der Viskosität festgestellt [94]. Für die Silikatgläser wird als mikroskopische Ursache für dieses Gesetz eine bimolekulare Vernichtung von Paaren ungesättigter Bindungen angesehen [26]. Die ungesättigten Bindungen werden allgemeiner auch als „flow defects“ bezeichnet. Aufgrund der gleichen beobachteten linearen Zeitabhängigkeit der Viskosität wird der Begriff des „bimolekularen Modells“ auch auf metallene Gläser übertragen, obwohl in diesem Fall ein anderer mikroskopischer Mechanismus die Viskosität bestimmt. Spaepen geht davon aus, daß als „flow defects“ in metallenen Gläsern Dichteschwankungen auftreten [92]. Unabhängig von der mikroskopischen Struktur der „flow defects“ wird angenommen, daß die Viskosität umgekehrt proportional zur Konzentration der „flow defects“ ist:

$$\eta = \frac{\eta_0 n_0}{n} \quad \begin{array}{l} n_0, n: \text{Konzentrationen der „flow defects“} \\ \eta_0, \eta: \text{Viskositäten zum Zeitpunkt 0 bzw. } t \end{array} \quad \text{Gleichung 3.9}$$

Bei einer bimolekularen Vernichtung von „flow defects“ ist die zeitliche Abnahme der Konzentration dn/dt proportional zum Quadrat der Konzentration:

$$\frac{dn}{dt} = -k n^2 \quad \text{Gleichung 3.10}$$

Als Lösung von Gleichung 3.10 ergibt sich mit Gleichung 3.9 eine lineare zeitliche Zunahme der Viskosität:

$$\eta = \eta_0 + \dot{\eta} t, \quad \dot{\eta} = \text{const}(t) \quad \text{Gleichung 3.11}$$

Es ergibt sich nach dem Einsetzen von Gleichung 3.11 in Gleichung 3.8 und Integration der folgende Zusammenhang zwischen Spannungsrelaxation und Viskosität:

$$\boxed{\ln\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right) = -\frac{1}{6} \frac{E_f}{1-\nu_f} \frac{1}{\dot{\eta}} \ln\left(1 + \frac{\dot{\eta}}{\eta_0} t\right)} \quad \text{Gleichung 3.12}$$

Denkbar wäre nach Witvrouw und Spaepen auch ein „unimolekulares Modell“, bei dem die Viskosität exponentiell zunimmt:

$$\eta = \eta_0 \exp(k t) \quad \text{Gleichung 3.13}$$

Dann ergibt sich folgendes Zeitgesetz:

$$\ln\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right) = -\frac{1}{6} \frac{E_f}{1-\nu_f} \frac{1}{\eta_0 k} (1 - \exp(-k t)) \quad \text{Gleichung 3.14}$$

Witvrouw und Spaepen zeigen, daß der bimolekulare Ansatz die Spannungsrelaxation von dünnen amorphen Pd-Si-Schichten besser beschreibt als dieses unimolekulare Modell [27].

3.5.2 Viskosität der Zr-Al-Ni-Cu – Schichten

In Abbildung 3.2.1 ist die Relaxation von mechanischen Spannungen in einer 500 nm dicken amorphen $\text{Zr}_{63}\text{Al}_5\text{Ni}_{14}\text{Cu}_{18}$ -Schicht abhängig von der Zeit dargestellt, die während eines stufenförmigen Heizprozesses gemessen wird. Für die Bestimmung der Viskosität wird die Spannungsentwicklung während der isothermen Zwischenschritte benötigt. Dieser durch die gestrichelte Linie markierte Bereich ist als vergrößerte Graphik in der Abbildung eingezeichnet.

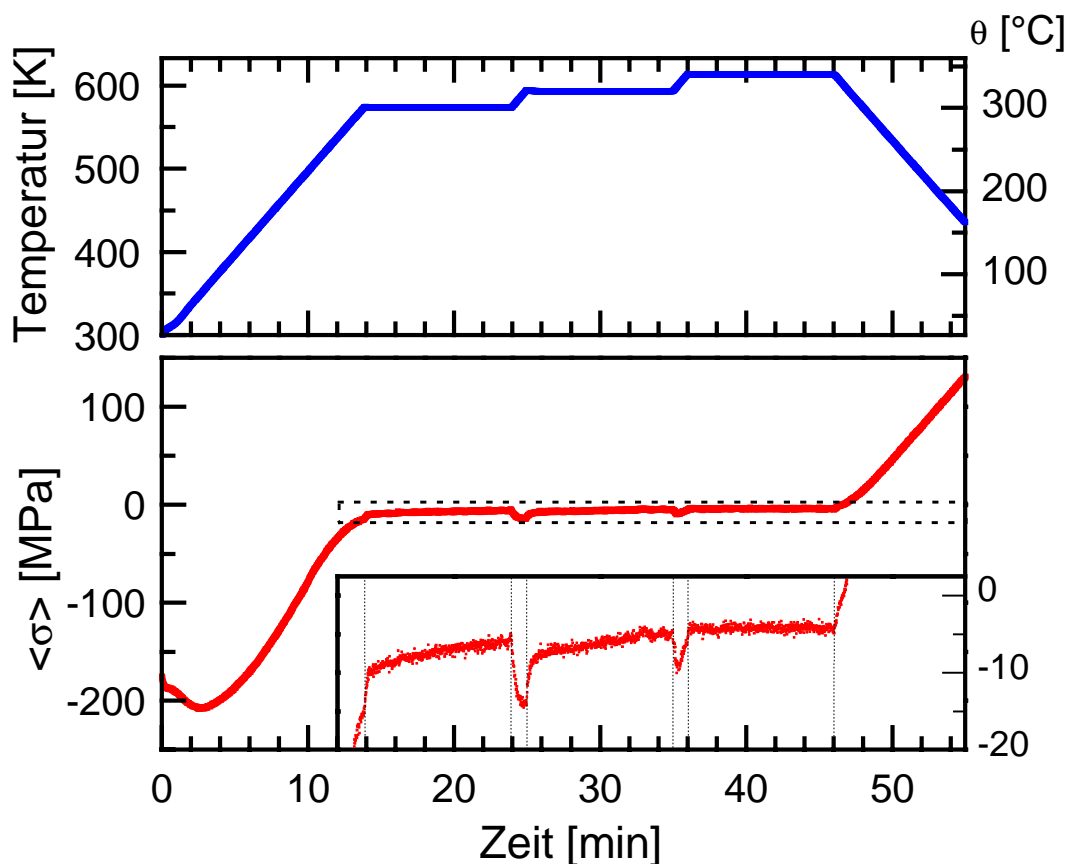


Abbildung 3.22: Relaxation von mechanischen Spannungen in einer amorphen $\text{Zr}_{63}\text{Al}_5\text{Ni}_{14}\text{Cu}_{18}$ -Schicht, $D = 500$ nm, abhängig von der Zeit (rote Kurve) für einen stufenförmigen Heizprozeß (blaue Kurve). Der durch die gestrichelte Linie markierte Bereich wird in vergrößerter Form unten rechts dargestellt. In diesem Graphen ist der Spannungsverlauf für die abwechselnden isothermen Zwischenschritte und linearen Heizrampen dargestellt.

Beim Vergleich zwischen der durch die rote Kurve dargestellten Spannungsrelaxation mit dem durch die blaue Kurve beschriebenen Temperaturverlauf fällt auf, daß die Druckspannungen in der Schicht während der isothermen Zwischenschritte weiter abgebaut werden. Während der linearen Heizprozesse von 573 K auf 593 K bzw. von 593 K auf 613 K werden

zunächst Druckspannungen aufgrund der thermischen Ausdehnung beobachtet. Ab einer bestimmten Temperatur kommt aber ein Relaxationsvorgang hinzu, der zu einem Abknicken bzw. zu einer Umkehr des Spannungsverlaufs führt. Es ist davon auszugehen, daß dieser Relaxationsprozess irreversibel ist, weil die dünne Schicht nicht vor der Messung bei der Glasübergangstemperatur relaxiert worden ist. Beim Heizen auf eine höhere Temperatur können deshalb wieder irreversible Spannungsrelaxationen einsetzen, sobald für diese eine ausreichend hohe Aktivierungsenergie vorhanden ist. Denkbar wäre auch, daß anelastische Relaxationsbeiträge vorhanden sind. Ein anelastisches Relaxationsverhalten ist für massive amorphe Zr-Al-Cu-Schichten in der Nähe des Glasübergangs nachgewiesen worden [95], [96]. Um anelastische Beiträge in den dünnen Schichten durch Spannungsmessungen nachweisen zu können, müßten zunächst alle irreversiblen Spannungsrelaxationen abgeschlossen sein. Die Probe müßte also zunächst bei höherer Temperatur durch Auslagerung relaxiert werden. Anschließend würde man abwechselnd die Temperatur schnell verringern und erhöhen und dabei die Spannungsrelaxationen messen. Anelastische Beiträge müßten sich dann durch eine Kohlrausch-Williams-Watts-Funktion beschreiben lassen [95], [85].

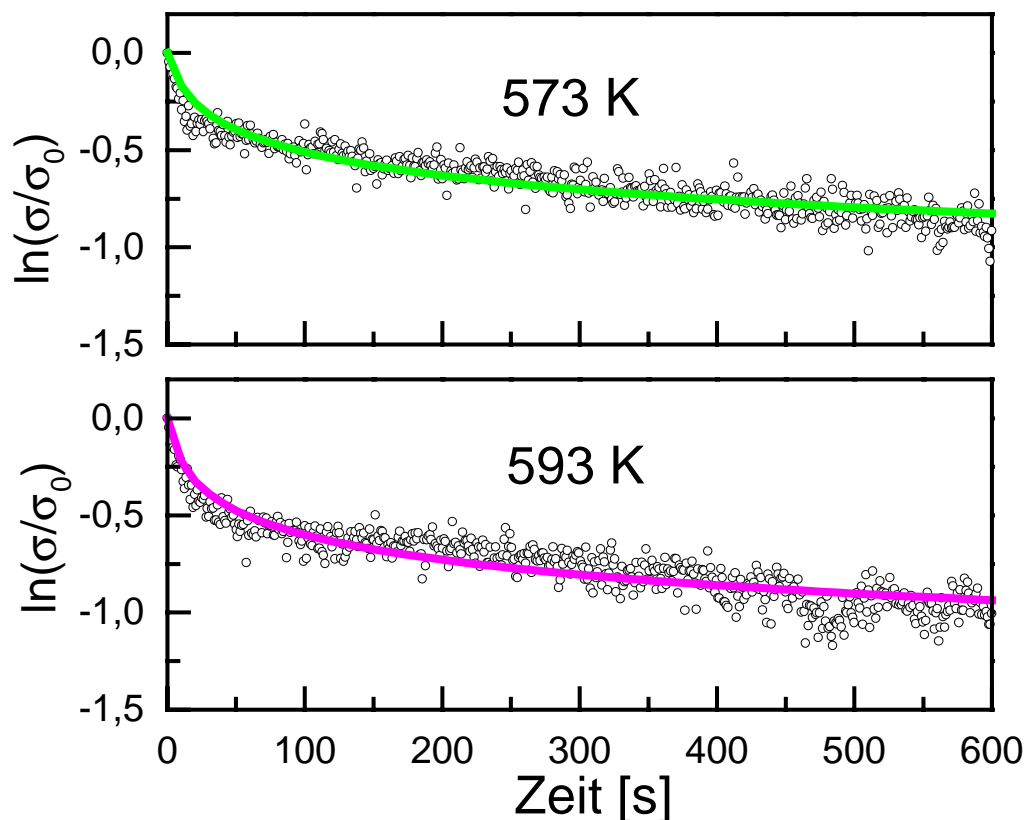


Abbildung 3.23: Natürlicher Logarithmus der normierten Spannungen in Abhängigkeit von der Zeit bei konstanten Temperaturen von 573 K und 593 K. Die farbigen Kurven stellen Anpassungen der Meßkurven dar, die mit Gleichung 3.12 entsprechend dem bimolekularen Modell durch nicht-lineare Regression berechnet werden.

Temperatur [K]	Fitparameter A	Fitparameter B [1/s]	B _f [MPa] (aus Tabelle 2)	$\dot{\eta}$ [Pa]	η_0 [Pa · s]
573	-0,183	0,152	82100	$7,7 \cdot 10^{10}$	$5,0 \cdot 10^{11}$
593	-0,192	0,216	82400	$7,2 \cdot 10^{10}$	$3,3 \cdot 10^{11}$
	Verwendete Anpassung: $\ln\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right) = A \ln(1 + B \cdot t)$			Die gesamte Viskosität ergibt sich zu: $\eta = \eta_0 + \dot{\eta} t \text{ ,}$ $\dot{\eta} = \text{const}(t)$	

Tabelle 4: Experimentell bestimmte Werte für die temperatur- und zeitabhängige Viskosität

Zur Berechnung der Viskosität wird in Abbildung 3.23 der natürliche Logarithmus der normierten isothermen Spannungsrelaxation gegen die Zeit aufgetragen. Der Nullpunkt der Zeitachse ist jeweils für den Zeitpunkt gewählt worden, an dem die konstante Temperatur erreicht wird. Eine Anpassung der Meßkurven ist mit dem bimolekularen Modell entsprechend Gleichung 3.12 durchgeführt worden. Mit dem Programm „Origin5.0²⁹“ sind durch nicht-lineare Regression die in Tabelle 4 aufgelisteten Fitparameter A und B berechnet worden. Aus den Fitparametern ergeben sich die in der Tabelle aufgeführten Werte für die anfängliche Viskosität η_0 und ihre zeitliche Änderung $d\eta/dt$. Die Anpassung für die gemessene Spannungsrelaxation ist in Abbildung 3.23 durch die farbigen Kurven dargestellt.

3.5.3 Auswertung und Diskussion der Viskositätsmessungen

In Übereinstimmung mit Witvrouw [27] läßt sich feststellen, daß die Relaxationsmessungen gut durch das bimolekulare Modell angepaßt werden können. Eine Anpassung nach dem unimolekularen Modell, die im folgenden nicht dargestellt worden ist, hat eine deutlich schlechtere Korrelation zwischen der Modellkurve und den Meßdaten ergeben. Die Messungen können durch das bimolekulare Modell deutlich besser als durch den unimolekularen Ansatz beschrieben werden. In Abbildung 3.24 werden durch die roten Punkte die in Tabelle 4 aufgelisteten Daten für die zeitliche Zunahme der Viskosität $d\eta/dt$ in einer Arrhenius-Auftragung dargestellt. Diese Werte werden mit Literaturdaten aus [27] für amorphe Pd₇₈Si₂₂-Schichten verglichen, die durch die blaue Kurve beschrieben werden. Die Daten für die

²⁹ Microcal Software, Inc. Northampton, MA 01060 USA

$\text{Zr}_{63}\text{Al}_5\text{Ni}_{14}\text{Cu}_{18}$ -Schichten passen bezüglich des absoluten Wertes und bezüglich der Temperaturabhängigkeit gut zu den Literaturwerten. Die Aktivierungsenthalpie für $d\eta/dt$, die für die amorphen $\text{Pd}_{78}\text{Si}_{22}$ -Schichten 0,09 eV beträgt, liegt für die $\text{Zr}_{63}\text{Al}_5\text{Ni}_{14}\text{Cu}_{18}$ -Schichten ungefähr in der gleichen Größenordnung.

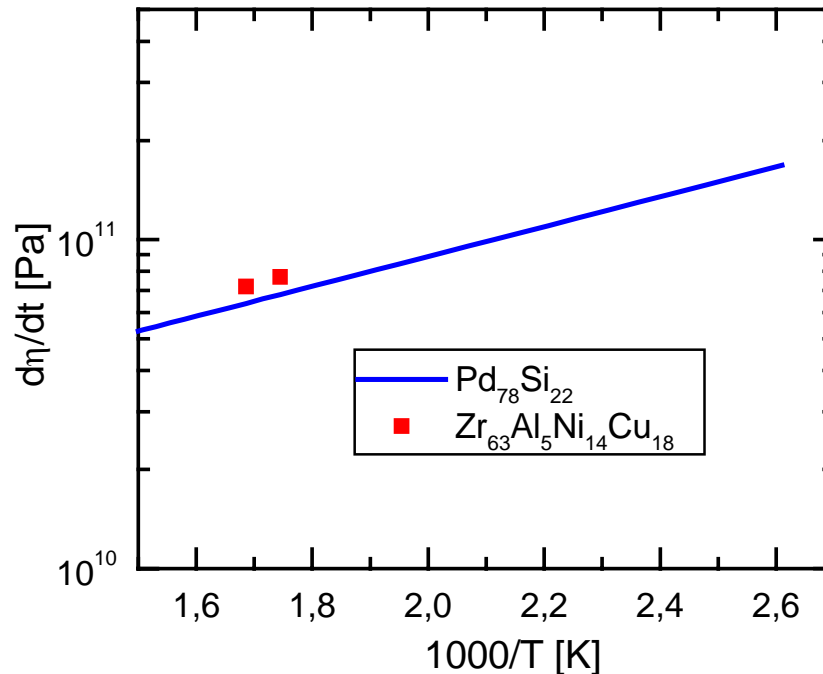


Abbildung 3.24: Vergleich der Temperaturabhängigkeit für die zeitliche Zunahme der Viskosität $d\eta/dt$ für $\text{Zr}_{63}\text{Al}_5\text{Ni}_{14}\text{Cu}_{18}$ -Schichten (rote Punkte) mit Daten aus [27] für amorphe $\text{Pd}_{78}\text{Si}_{22}$ -Schichten (blaue Kurve)

Ein Vergleich der Viskositäten η_0 für die dünnen Schichten mit Literaturdaten für das massive metallene Glas Vitreloy4 (V4) ist in Abbildung 3.25 veranschaulicht. Die durchgezogene blaue Kurve stellt eine Anpassung für Gleichgewichtsviskositäten von Vitreloy4 [97], [98] mit einer Vogel-Fulcher-Tammann – Gleichung dar. Durch die runden offenen Meßpunkte sind Viskositäten für V4 aufgetragen, die nicht im metastabilen Gleichgewicht sondern bei konstanter Heizrate gemessen wurden. Die Werte für die Viskositäten der amorphen $\text{Zr}_{63}\text{Al}_5\text{Ni}_{14}\text{Cu}_{18}$ -Schichten (rote Punkte) passen am besten zu diesen Daten. Dieses Ergebnis ist zu erwarten, weil die Schicht vor der Messung nicht in ein metastabiles Gleichgewicht relaxiert worden ist. Untersuchungen an V4 haben gezeigt, daß amorphe Proben, die knapp unterhalb der Glasktemperatur ausgelagert werden, nach hinreichend langer Relaxationszeit ein metastabiles Gleichgewicht erreichen. Die Viskositätswerte nähern sich dabei einem Maximalwert und liegen auf der von der unterkühlten Schmelze extrapolierten Vogel-Fulcher-Tammann-Kurve [98]. Für Temperaturen, die um 30 K bzw. 40 K unterhalb von T_g liegen, wird für die Relaxationszeiten eine Größenordnung von 1000s bzw. 10000s angegeben. Im

Vergleich zu diesen langen Relaxationszeiten sind die Meßzeiten für die Viskositätsmessungen in Abbildung 3.23 deutlich kleiner. Daher ist eine Annahme, daß die Viskosität entsprechend dem bimolekularen Modell linear mit der Zeit zunimmt, erfüllt. Für längere Meßzeiten kann dieser einfache Ansatz nicht mehr angewendet werden. Bei weiteren Messungen der isothermen Spannungsrelaxationen von amorphen $\text{Zr}_{63}\text{Al}_5\text{Ni}_{14}\text{Cu}_{18}$ -Schichten, die im Bereich des Glasübergangs und der unterkühlten Schmelze durchgeführt wurden, erfolgte eine Kristallisation der Schichten. Der Zeitpunkt der Kristallisation konnte in den Messungen nicht genau festgestellt werden, weil dabei nur kleine Volumenänderungen auftraten. Aus diesem Grund sind diese Ergebnisse nicht in einer Auswertung berücksichtigt worden. Die amorphen $\text{Zr}_{63}\text{Al}_5\text{Ni}_{14}\text{Cu}_{18}$ -Schichten besitzen eine geringere Stabilität als der massive Glasbildner V4, wodurch Experimente in der unterkühlten Schmelze nur für sehr kurze Meßzeiten möglich sind.

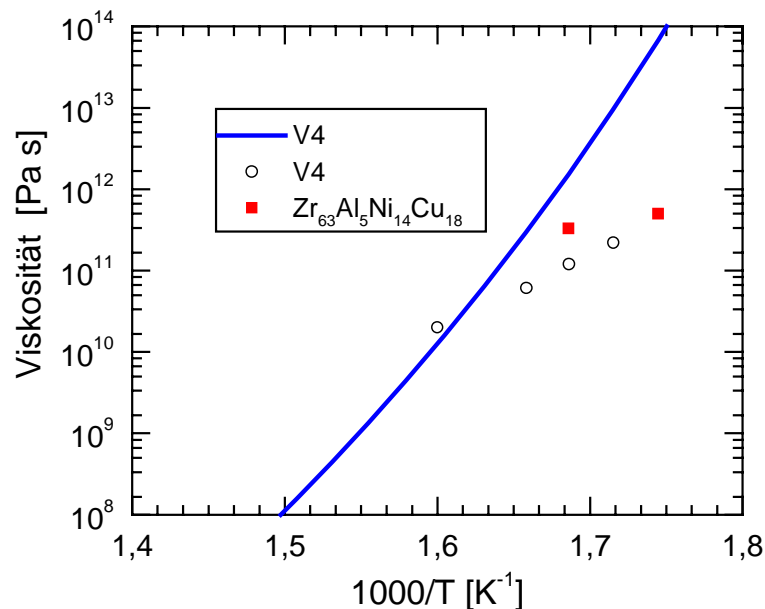


Abbildung 3.25: Vergleich der Viskositäten der amorphen $\text{Zr}_{63}\text{Al}_5\text{Ni}_{14}\text{Cu}_{18}$ -Schichten (rote Punkte) mit Literaturwerten für das massive Glas Vitreloy4. Die durchgezogene blaue Kurve stellt eine Anpassung für Gleichgewichtsviskositäten mit einer Vogel-Fulcher-Tammann – Gleichung dar. Durch die runden offenen Meßpunkte sind Viskositäten für V4 aufgetragen, die bei konstanter Heizrate gemessen wurden.

4 Entmischung und Nanokristallisation in amorphen Ta-Si-N-Schichten

Die Entwicklung effizienter Diffusionsbarrieren ist eine wichtige Aufgabe für die Realisierung von stabilen elektrischen Kontakten zwischen Kupfer - oder Aluminium - Leiterbahnen und auf Silizium basierenden integrierten Schaltkreisen [99]. Ternäre amorphe dünne Schichten, die ein Übergangsmetall enthalten, zeichnen sich als geeignete Diffusionsbarrieren aus [100]. Außerordentlich gute Eigenschaften als Barrieren gegen eine Cu- oder Al-Diffusion besitzen dünne amorphe $\text{Ta}_{36}\text{Si}_{14}\text{N}_{50}$ und $\text{Ta}_{40}\text{Si}_{14}\text{N}_{46}$ -Schichten aufgrund ihrer hoher Kristallisationstemperaturen von 1220 K, ihrer chemischen Stabilität als Nitride und der amorphen Struktur [13], [14], [30]. Ein Vorteil der amorphen Struktur ist, daß die Schichten keine Korngrenzen besitzen, die schon bei moderaten Temperaturen als Diffusionspfad wirken könnten. Die Fragestellung, welche Mechanismen zum Versagen der Diffusionsbarrieren bei hohen Temperaturen führen, ist nicht nur für technologische Anwendungen dieser Materialien notwendig sondern auch aus wissenschaftlicher Sicht interessant. Einige physikalische Aspekte dieser Mechanismen sind noch nicht vollständig aufgeklärt worden. Untersuchungen an Dioden mit $\text{Si}/\text{Ta}_{36}\text{Si}_{14}\text{N}_{50}(120\text{nm})/\text{Cu}(500\text{nm})$ -Kontakten haben gezeigt, daß die Barrieren erst ab einer Temperatur, die knapp unterhalb der Kristallisationstemperatur von $T_x = 1220\text{ K}$ liegt, nach einer Auslagerungszeit von 30 Minuten versagen [14]. Aktuelle Untersuchungen an $\text{Si}/\text{Ta}_{36}\text{Si}_{14}\text{N}_{50}(30\text{nm})/\text{Cu}(100\text{nm})$ -Strukturen haben ebenfalls gezeigt, daß es schon bei einer Temperatur von 1050 K, also deutlich unterhalb von T_x , zur Bildung einer Cu_3Si -Phase kommt [18]. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß außer der Korngrenzendiffusion ein anderer Mechanismus die Funktionsweise der Barrieren begrenzt.

Die thermische Stabilität von amorphen Legierungen kann durch eine Phasenseparation eingeschränkt sein, wie sie bei dem massiven metallenen Glas Vitreloy1 beobachtet wird [28], [29]. Nach der Entmischung bildet sich in Vitreloy1 eine nanokristalline Phase. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der dünnen Ta-Si-N-Schichten mit den massiven metallenen Gläsern liegt nahe, daß ähnliche Prozesse auch in diesen Multikomponentenschichten ablaufen können. Um eine Entmischung in den amorphen Ta-Si-N-Schichten nachzuweisen und die Kristallisation zu untersuchen, wurden Kleinwinkelstreuexperimente mit Röntgenstrahlung ((A)SAXS) beim DESY³⁰ in Hamburg und mit Neutronen (SANS) beim Argonne National Laboratory in Chicago durchgeführt. Ergänzend dazu erfolgten Messungen am Transmission-

³⁰ Deutsches Elektronen-Synchrotron

selektronenmikroskop³¹ des IV. Physikalischen Instituts in Göttingen und Experimente mit Röntgenweitwinkelbeugung. Die $\text{Ta}_{40}\text{Si}_{14}\text{N}_{46}$ -Schichten für diese Untersuchungen wurden von T. Kacsich und S. Gasser aus der Arbeitsgruppe von M.A. Nicolet³² präpariert. Amorphe dünne Schichten mit dieser Zusammensetzung sind nicht nur zur Herstellung von stabilen elektrischen Kontakten für integrierte Schaltkreise interessant, die auf Silizium basieren. Sie sind auch geeignet, um einen stabilen elektrischen Kontakt für thermoelektrische Kühlvorrichtungen aus Bi_2Te_3 zu realisieren [30]. Ein Kontakt mit dem Aufbau $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Ta}_{40}\text{Si}_{14}\text{N}_{46}(100\text{nm})/\text{Cu}$ ist deutlich stabiler als ein Kontakt, bei dem eine polykristalline metallische Zwischenschichten aus Pd, Pt oder Ni_7V_{93} als Barriere verwendet wird. Neben den Analysen zur Nanostruktur der amorphen Schichten wurden Messungen makroskopischer mechanischer Spannungen durchgeführt. Dabei wurden die mechanischen Spannungen während des Schichtwachstums und die Spannungsrelaxation bei variabler Temperatur untersucht. Um die Spannungsmessungen durchführen zu können, wurde ein Verfahren für die Herstellung amorpher Ta-Si-N-Schichten entwickelt, das im folgenden Abschnitt genauer erläutert wird.

4.1 Herstellung amorpher Ta-Si-N-Schichten³³

4.1.1 Reaktives Magnetronsputtern

Ein übliches Sputterverfahren zur Herstellung von Nitrid- oder Oxidschichten basiert auf der Verwendung reaktiver Gase, wie z.B. Stickstoff oder Sauerstoff, die mit dem inerten Gas gemischt werden. Bei reaktiven Sputterprozessen kann abhängig von den gewählten Prozeßparametern das reaktive Gas direkt mit der Oberfläche des Targets reagieren [102]. Unabhängig von der Zusammensetzung der Oberfläche des Targets führt der Ionenbeschuß gewöhnlich dazu, daß hauptsächlich keine Moleküle sondern einzelne Atome abgetragen werden [54]. Eine anschließende Rekombination der Teilchen in der Gasphase über Zwei-Teilchen-Stöße findet nicht statt, weil die Energie, die bei der Reaktion der Stoßpartner frei würde, nicht abgegeben werden könnte. Zu dieser chemischen Reaktion kommt es erst an der Oberfläche des Substrats. Zum Beispiel findet beim reaktiven Sputtern von Titannitrid hauptsächlich eine heterogene chemische Reaktion an der Oberfläche des Substrats statt, die über eine Dissoziation und Chemisorption der Stickstoffmoleküle ablaufen kann [54]. Der Stickstoff- bzw. Sau-

³¹ M. Seibt, IV. Physikalisches Institut der Universität Göttingen

³² California Institute of Technology, Pasadena, USA

³³ Die Experimente in den Abschnitten 4.1, 4.3.2 und 4.4.3 wurden im Rahmen der Betreuung der Diplomarbeit von Herrn C.U. Pinnow durchgeführt [101].

erstoffanteil in reaktiv gesputterten Schichten hängt nicht nur von den Prozeßparametern Druck, Gasdurchfluß und Temperatur, sondern auch von dem Aufbau der Präparationskammer ab. Freie Metalloberflächen in der Apparatur wirken dabei als Pumpe für das reaktive Gas. Daher können die Parameter für die Herstellung von Nitrid- oder Oxidschichten mit der gewünschten Zusammensetzung bei verschiedenen Präparationsanlagen unterschiedlich sein.

Die Herstellung amorpher Ta-Si-N-Schichten erfolgt in der in Abschnitt 2.1 beschriebenen Präparationsanlage durch reaktives Sputtern eines Ta_5Si_3 -Targets (gesintert, Reinheit at-99,5%)³⁴ in einem Gasgemisch aus Argon und Stickstoff. Diese Herstellungsmethode wird in [13], [14] und [100] genauer beschrieben. Das Verhältnis der Molekularflüsse von Argon und Stickstoff kann über die in Abbildung 2.1 skizzierten Durchflußregler auf einen festen Wert geregelt werden. Durch Variation des Stickstoffpartialflusses können dünne Schichten mit unterschiedlichem Stickstoffgehalt hergestellt werden. Die Zielsetzung der im folgenden gezeigten Untersuchungen war, geeignete Prozeßparameter zu finden, um die Schichten in der Zusammensetzung $\text{Ta}_{40}\text{Si}_{14}\text{N}_{46}$ herzustellen. Für den Sputterprozeß wurden zunächst ähnliche Werte für Gesamtdruck ($3,0 \cdot 10^{-2}$ mbar), Argon- (50sccm) und Stickstoffdurchfluß (5 sccm) gewählt, wie sie in den Arbeiten von Reid und Kacsich angegeben werden [100], [30]. Anschließend wurden Schichten bei unterschiedlichem Stickstoffpartialfluß hergestellt und es erfolgte eine RBS-Analyse zur Bestimmung ihrer Zusammensetzung.

4.1.2 RBS-Analyse

Die Zusammensetzung und Reinheit der bei verschiedenen Stickstoffpartialflüssen hergestellten Ta-Si-N-Schichten wurde durch RBS-Messungen am Ionenbeschleuniger IONAS des II. Physikalischen Instituts³⁵ der Universität Göttingen bestimmt. Die Messungen erfolgten unter den gleichen Bedingungen, die in Abschnitt 3.1.3 angegeben sind. In Abbildung 4.1 bis Abbildung 4.4 sind exemplarisch vier RBS-Spektren von Ta-Si-N-Schichten dargestellt, die bei Stickstoffpartialflüssen zwischen 6% bis 8% auf HOPG-Substrate gesputtert wurden. In den RBS-Spektren können die drei am stärksten ausgeprägten Flanken den Elementen Tantal, Silizium und Stickstoff zugeordnet werden. Die Massen der Elemente sind so unterschiedlich, daß jeweils keine niederenergetische Flanke eines Elements mit der hochenergetischen Flanke eines leichteren Elements überlappt. Dadurch wird die Auswertung der RBS-Spektren durch eine RUMP-Simulation erleichtert.

³⁴ CHEMCO GmbH, 63628 Bad Soden-Salmünster

³⁵ Fabrizio Roccaforte, Sankar Dhar, II. Physikalisches Institut der Universität Göttingen

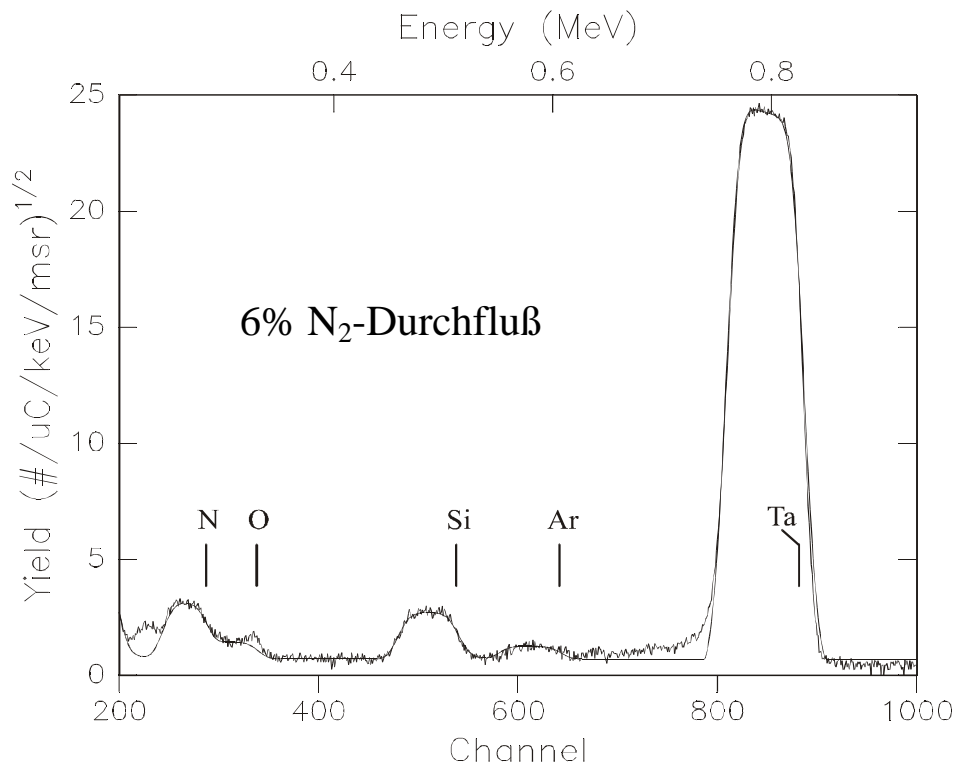


Abbildung 4.1: RBS-Spektrum und RUMP-Simulation einer amorphen Ta-Si-N-Schicht, hergestellt bei einem Stickstoff-Partialfluß von 6%

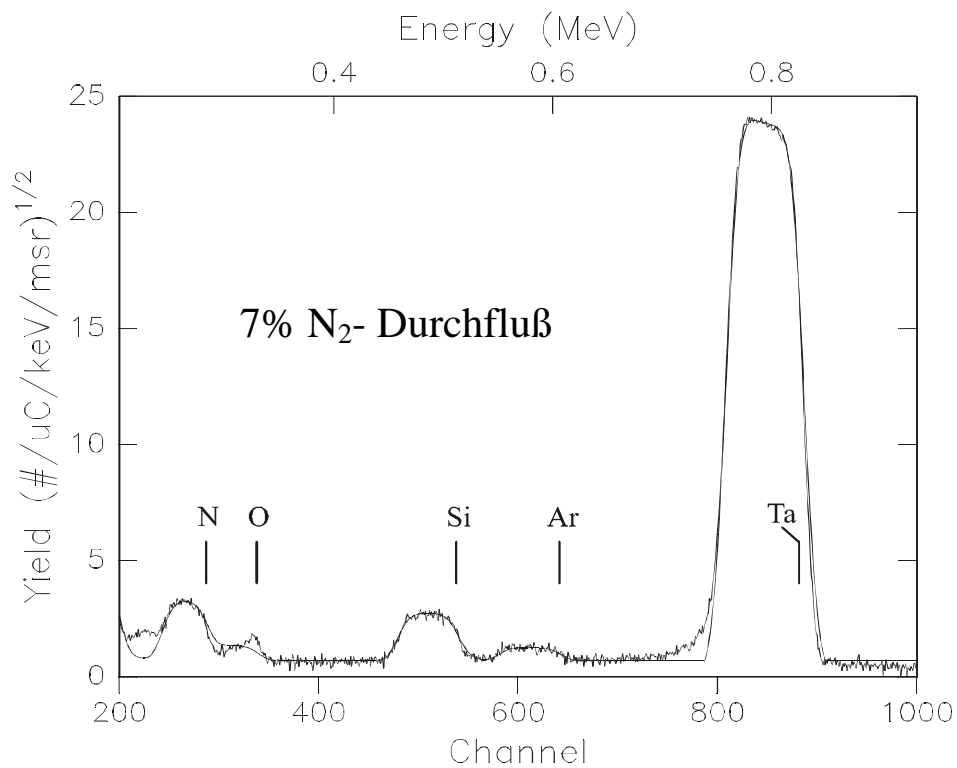


Abbildung 4.2: RBS-Spektrum für eine Ta-Si-N-Schicht, hergestellt bei einem Stickstoff-Partialfluß von 7%

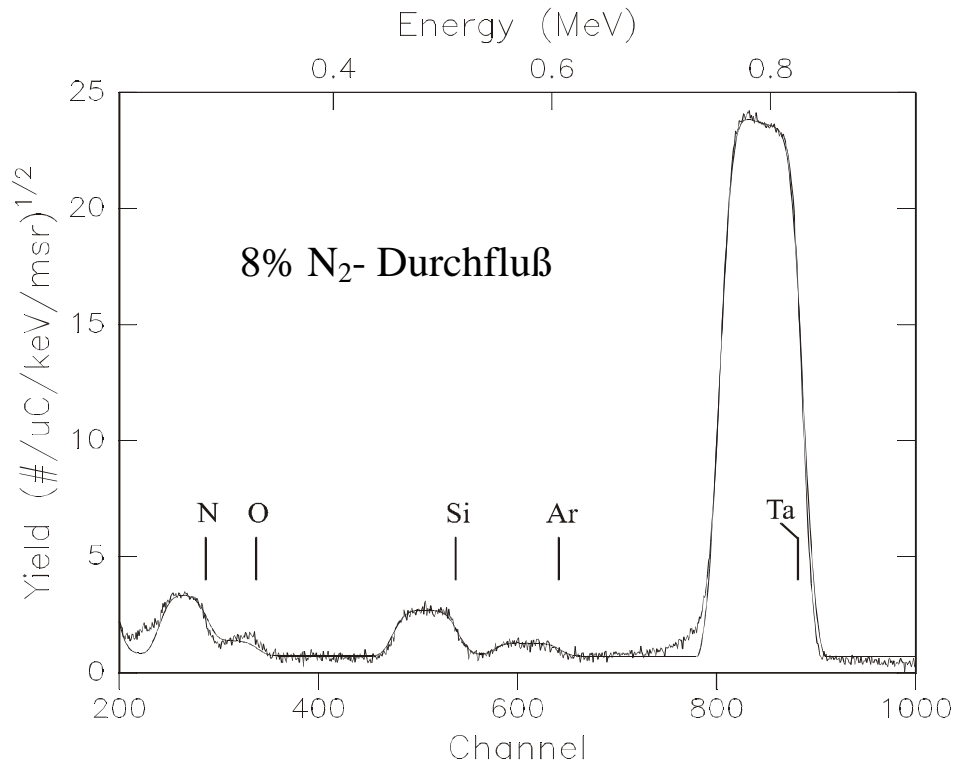


Abbildung 4.3: RBS-Spektrum einer bei einem Stickstoff-Partialfluß von 8% hergestellten amorphen Ta-Si-N-Schicht

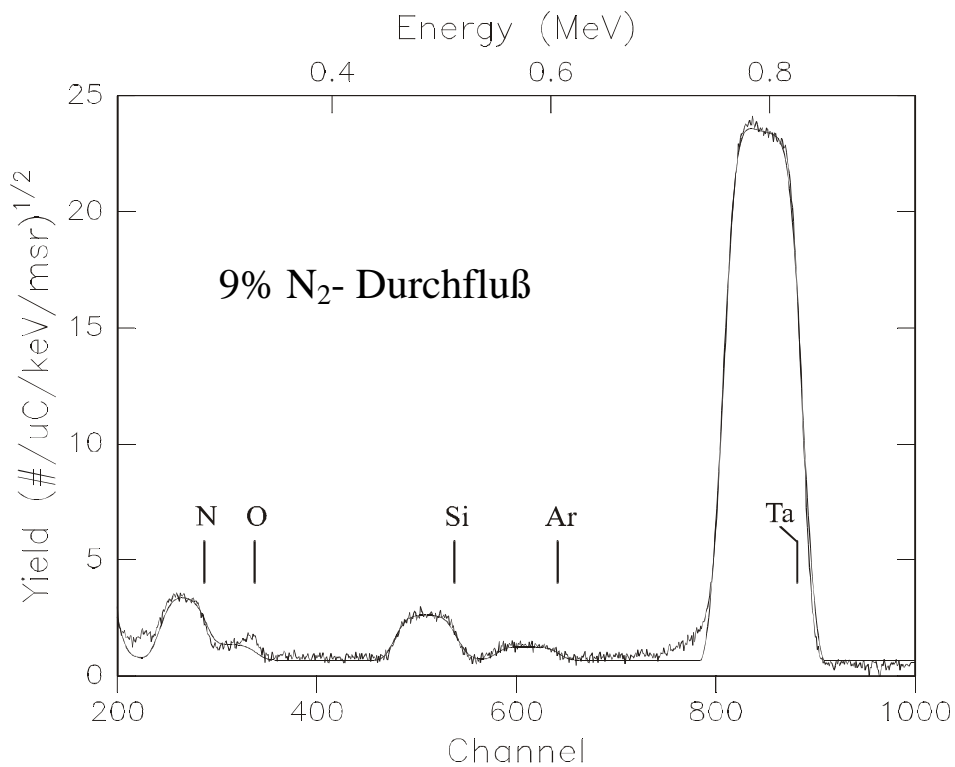


Abbildung 4.4: RBS-Spektrum einer amorphen Ta-Si-N-Schicht, hergestellt bei einem Stickstoff-Partialfluß von 9%

Diese Anpassung der RBS-Spektren mit der RUMP-Simulation ist in den Graphen als zusätzliche glatte Kurve dargestellt. Der Vergleich zwischen den gemessenen und den simulierten Spektren ergibt, daß eine gute Anpassung der Messungen möglich ist. Als weitere Elemente können in den Spektren die Elemente Sauerstoff und Argon nachgewiesen werden. Diese Elemente sind bei der Simulation der Zusammensetzung berücksichtigt worden. Daraus ergibt sich ein Argonanteil von 1% und ein Sauerstoffanteil von etwa 5%. An der hochenergetischen Flanke für Sauerstoff liegt der Wert für die gemessene Ausbeute (Yield) etwas höher als im simulierten RBS-Spektrum. Dieser Unterschied kann auf eine nachträgliche Oxidation der Probenoberfläche zurückgeführt werden, die erst beim Ausbauen der Proben aus dem Vakuum abgelaufen ist. Für diese Deutung spricht, daß der Sauerstoffanteil in tieferen Lagen der Schicht niedriger als an der Oberfläche ist. Der Anteil an Verunreinigungen ist bei den Ta-Si-N-Schichten größer als bei den Zr-Al-Ni-Cu-Schichten. Mögliche Ursachen dafür sind eine geringere Reinheit des Ta_5Si_3 -Sputtertargets von 99,5 %, eine Herstellung der Schichten bei kleineren Wachstumsraten und zusätzliche Sauerstoffanteile im verwendeten Stickstoffgas. Durch die Verunreinigungen wird die Qualität der amorphen Ta-Si-N-Schichten nicht grundsätzlich eingeschränkt. Nach Literaturangaben besitzen amorphe Ta-Si-N-Schichten mit einem Argon- und Sauerstoffanteil von jeweils 3% sehr gute Eigenschaften als Diffusionsbarrieren [13], [14], [17], [100].

Die Abhängigkeit der Zusammensetzung³⁶ der Schichten vom Stickstoffpartialfluß ist in Abbildung 4.5 dargestellt. In der Abbildung sind die Anteile für die Referenzprobe mit der Zusammensetzung $\text{Ta}_{40}\text{Si}_{14}\text{N}_{46}$ als gestrichelte Linien eingezeichnet. Es ist zu erkennen, daß mit zunehmendem Stickstoffpartialfluß der Siliziumanteil deutlich schwächer als der Tantalanteil abnimmt. Für hohe Partialflüsse nimmt der Stickstoffanteil in den Schichten deutlich langsamer zu. Eine Sättigung des Stickstoffanteils bei hohen Partialflüssen wird in verschiedenen ternären TM-Si-N-Schichten (TM = Ta, Ti, W, Mo) beobachtet und kann durch die ternären Gleichgewichts-Phasendiagramme gedeutet werden [17], [15]. Beim Erreichen der Sättigung liegen die Zusammensetzungen der Schichten in den Phasendiagrammen jeweils im Bereich der $\text{TMSi} - \text{Si}_3\text{N}_4$ -Konoden [103]. Aus Abbildung 4.5 geht hervor, daß bei einem partiellen Durchfluß von 6% die gewünschte Zusammensetzung am besten erreicht wird. Mit diesem Durchfluß sind die in Abschnitt 4.2 untersuchten Schichten hergestellt worden. Sie besitzen die Zusammensetzung $\text{Ta}_{41}\text{Si}_{11}\text{N}_{48}$. Im Rahmen der möglichen Fehler von $\pm 2\%$ für

³⁶ Für einen besseren Vergleich zu den Literaturangaben sind die Anteile der Elemente Ta, Si, N so normiert worden, daß sie insgesamt 100% ergeben.

schwere und $\pm 5\%$ für leichte Elemente wird die Zusammensetzung der Referenzprobe gut erreicht.

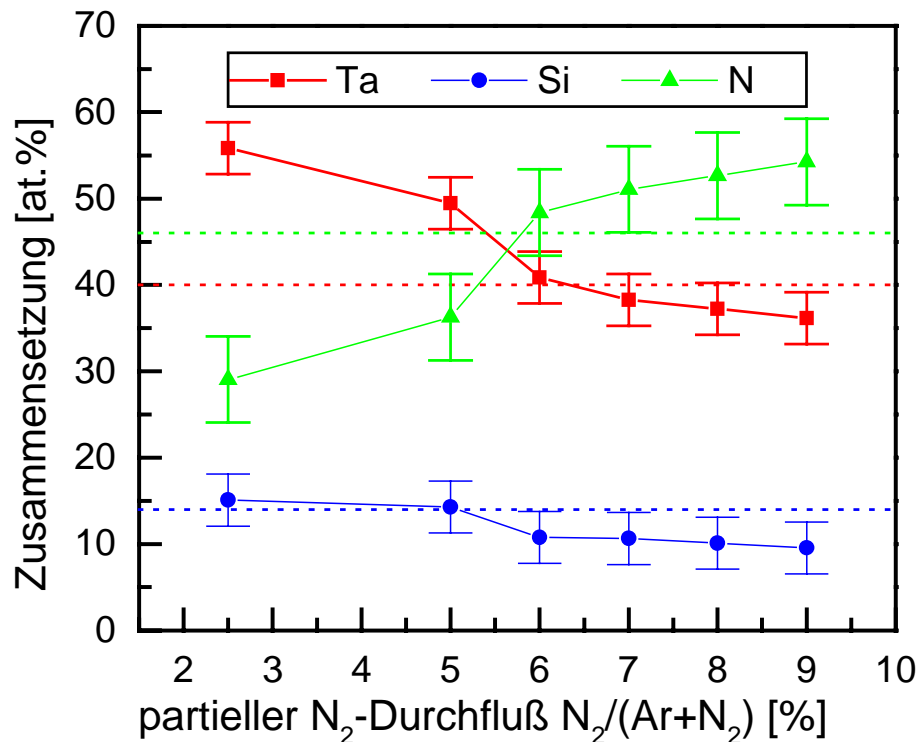


Abbildung 4.5: Zusammensetzung amorpher Ta-Si-N-Schichten abhängig vom Stickstoff-Partialfluß. Die Daten sind aus den RBS-Messungen bestimmt worden. Durch die gestrichelte Linie ist die Zusammensetzung der angestrebten $Ta_{40}Si_{14}N_{46}$ -Schicht gekennzeichnet.

4.2 Mechanische Spannungen in amorphen $Ta_{41}Si_{11}N_{48}$ -Schichten

4.2.1 Intrinsische Spannungen

Für eine Anwendung von amorphen Ta-Si-N-Schichten als Diffusionsbarrieren in Computerchips ist es wichtig, daß keine großen Spannungen in den Schichten auftreten, die zu einem Abplatzen der Schichten vom Substrat führen können. In den meisten Fällen wachsen dünne Schichten unter inneren Spannungen auf. Daher ist eine Messung der intrinsischen Spannungen eine notwendige Charakterisierung für den Herstellungsprozeß. Die intrinsischen Spannungen können durch geeignet gewählte Prozeßparameter wie Gasdruck und Molekularfluß beeinflusst oder durch eine nachträgliche Temperaturbehandlung relaxiert werden. In Abbildung 4.6 ist eine Messung intrinsischer Spannungen einer amorphen $Ta_{41}Si_{11}N_{48}$ -Schicht³⁷ dargestellt. Die Schicht wächst bis zu einer Dicke von 170 nm unter momentanen Druckspannungen auf, die zwischen $-0,22$ GPa und $-0,30$ GPa liegen. Diese Werte für intrinsische Spannungen sind kleiner als Literaturwerte von $-0,6$ GPa für amorphe $Ta_{36}Si_{14}N_{50}$ -

³⁷ Nach Messungen mit Röntgenweitwinkelbeugung sind diese Schichten vollständig amorph.

Schichten [100] und $-0,4$ GPa für $\text{Ta}_{62}\text{Si}_{17}\text{N}_{21}$ -Schichten³⁸. Diese Abweichungen sind aber nicht verwunderlich, weil für die Herstellung neben der Zusammensetzung auch andere Depositionsbedingungen gewählt worden sind.

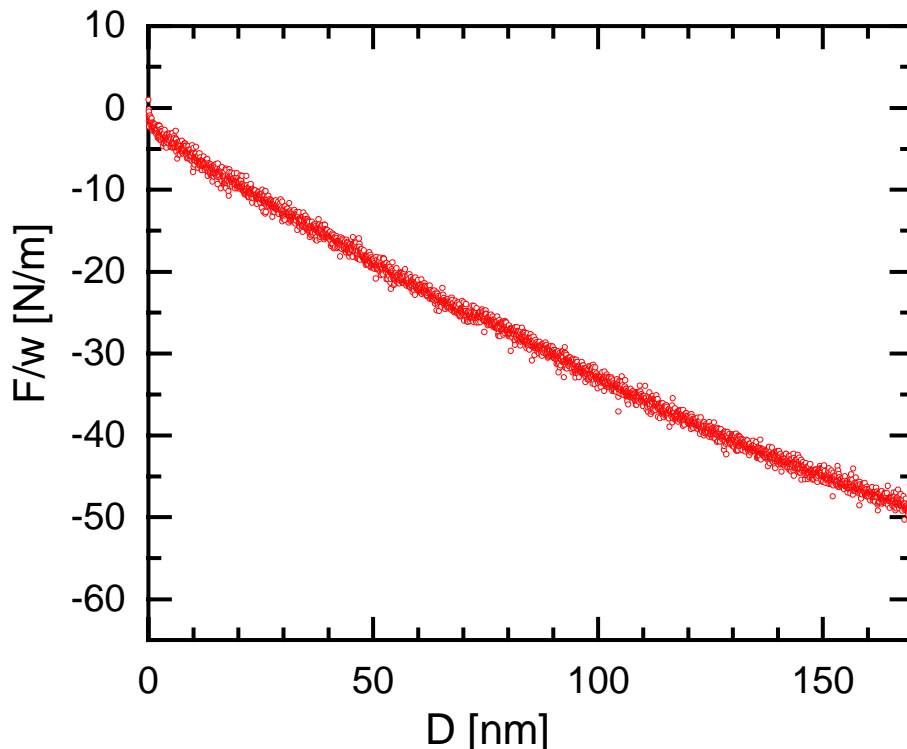


Abbildung 4.6: Intrinsische Spannungen einer amorphen $\text{Ta}_{41}\text{Si}_{11}\text{N}_{48}$ -Schicht beim Wachstum auf Si(100) bei einer Rate von $0,035$ nm/s.

Bei dieser Messung intrinsischer Spannungen wird eine geringere Auflösung als bei den Messungen an amorphen Zr-Al-Ni-Cu-Schichten in Abschnitt 3.2 erreicht. Das größere Rauschen in der Spannungsmessung wird hauptsächlich durch elektrische Störungen des HF-Generators verursacht, der mit einer höheren Leistung von 300W betrieben wird. Die bei Wachstum der Schichten auftretenden Druckspannungen können durch das in Abschnitt 3.2.2.c diskutierte „Atomic Peening - Modell“ gedeutet werden. Allerdings wird der Mechanismus dadurch verändert, daß auch energiereiche Stickstoffatome auf der Schicht auftreten können.

4.2.2 Spannungsrelaxation

Untersuchungen von Dauksher haben gezeigt, daß mechanische Spannungen in amorphen $\text{Ta}_{62}\text{Si}_{17}\text{N}_{21}$ -Schichten durch zyklische Heizprozesse bis zu einer Temperatur von 743 K weitgehend abgebaut werden können [104]. Es wird gezeigt, daß diese Schichten benutzt werden können, um spannungsfreie Röntgenmasken herzustellen. Aus der Literatur ist aber noch keine Untersuchung zur Spannungsrelaxation in amorphen Ta-Si-N-Schichten bei hohen Tempe-

³⁸ Für diese Schichten wird ein Argongehalt von 1% angegeben.

raturen oberhalb von 970 K bekannt. Eine Untersuchung bei hohen Temperaturen steht in direktem Zusammenhang mit Fragestellungen zur thermischen Stabilität der dünnen Schichten. In Abbildung 4.7 ist eine Messung der mechanischen Spannungen einer amorphen $Ta_{41}Si_{11}N_{48}$ -Schicht dargestellt, die mit einer Heizrate von 20 K/min bis zu einer Temperatur von 1073 K linear geheizt wird. Die Schicht wurde zuvor mit einer Wachstumsrate von 0,17 nm/s auf einem Si(100) Substrat deponiert. Die mittleren intrinsischen Spannungen der Schicht sind aus der Messung in Abbildung 4.6 auf einen Wert von -280 MPa abgeschätzt worden.

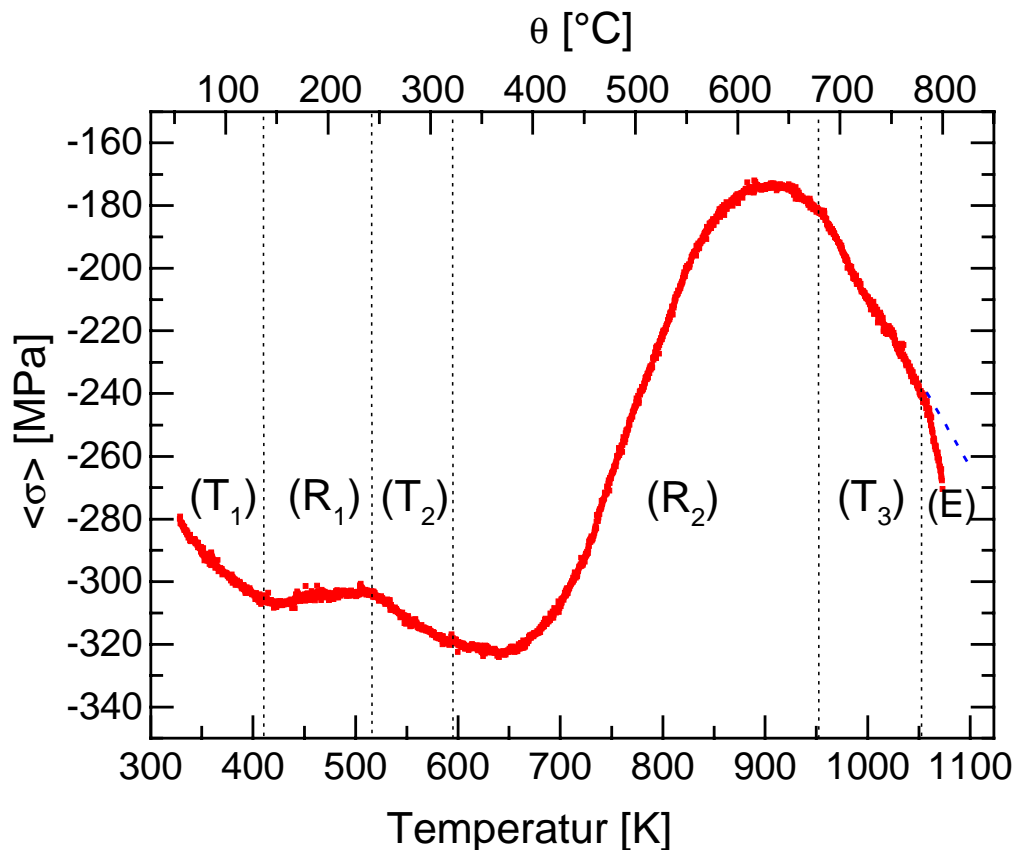


Abbildung 4.7: Mittlere mechanische Spannungen in einer amorphen $Ta_{41}Si_{11}N_{48}$ -Schicht, $D = 500$ nm auf einem Si(100)-Substrat, abhängig von der Temperatur. Die Schicht wird mit einer Heizrate von 20 K/min erwärmt.

Die Messung kann in die 6 beschrifteten Bereiche unterteilt werden. In den Bereichen (T₁), (T₂) und (T₃) bestimmen hauptsächlich thermische Spannungen den Spannungsverlauf. Weiterhin geht aus der Messung hervor, daß zwei verschiedene Relaxationsprozesse (R₁) und (R₂) bei verschiedenen Temperaturen auftreten. Der Relaxationsprozeß bei tiefen Temperaturen zwischen 410 K und 515 K kompensiert ungefähr die thermischen Spannungen und endet bei 510 K. Bis zu einer Temperatur von 600 K sind insgesamt nur geringe Spannungsrelaxationen erfolgt. Dieses Resultat stimmt gut mit Aussagen aus der Arbeit von Dauksher überein. Die Spannungsrelaxation bei großen Temperaturen zwischen 600 K und ab 950 K ist dagegen

deutlich ausgeprägter. Ab 910 K nimmt sie wieder ab und 950 K nehmen die Druckspannungen linear mit der Temperatur zu. Durch die blau gestrichelte Linie wird hervorgehoben, daß die Druckspannungen ab 1050 K deutlich stärker werden als die thermische Ausdehnung. Dieser Bereich zwischen 1050 K und 1073 K ist durch (E) gekennzeichnet. Die Spannungsänderungen bei diesen Temperaturen werden in Zusammenhang mit einer Entmischung gebracht, auf die in dem nächsten Kapitel genauer eingegangen wird.

4.3 Strukturanalyse

Zur Untersuchung der Entmischung und Nanokristallisation wurden amorphe $\text{Ta}_{40}\text{Si}_{14}\text{N}_{46}$ -Schichten mit einer Dicke von jeweils 750 nm beidseitig auf 50 µm dicken Si(100)-Wafern deponiert. Anschließend wurden die Probe bei Temperaturen zwischen 1073 K und 1273 K unter Ar-Schutzgasatmosphäre ausgelagert. RBS-Untersuchungen haben gezeigt, daß die Schichten bei diesen Auslagerungstemperaturen keinen Stickstoff verlieren [100]. Zur Analyse der Nanostruktur der Schichten erfolgten Untersuchungen mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX³⁹) und Weitwinkelröntgenbeugung (XRD⁴⁰).

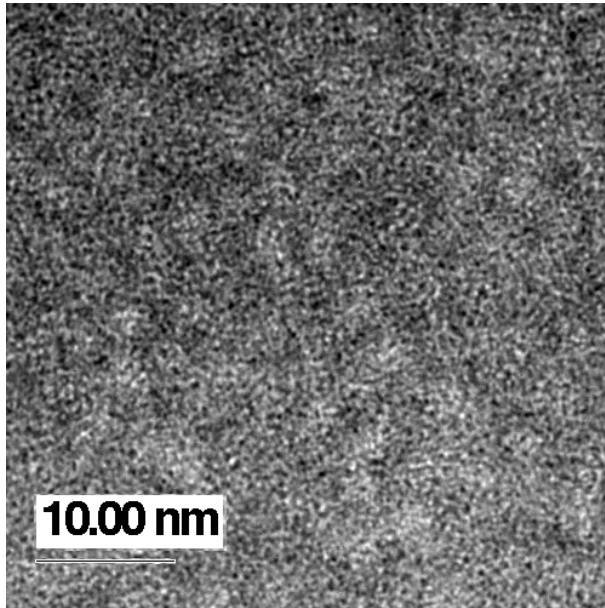
4.3.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und EDX-Analyse

Die mikroskopischen Untersuchungen an den dünnen Ta-Si-N-Schichten wurden mit einem hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop der Firma Philips vom Typ „CM200-FEG-UT“ am IV. Physikalischen Institut⁴¹ der Universität Göttingen durchgeführt. Für die Durchführung von „plan-view“-Analysen wurden aus den Proben dünne Folien durch mechanisches Polieren und nachfolgendes Ionendünnen präpariert. Die Proben wurden in der Ebene durchstrahlt, um die mikroskopischen Aufnahmen direkt mit Ergebnissen aus Kleinwinkelstreuexperimenten vergleichen zu können. Abbildung 4.8 zeigt eine Hellfeldaufnahme und Abbildung 4.9 eine Dunkelfeldaufnahme einer $\text{Ta}_{40}\text{Si}_{14}\text{N}_{46}$ -Schicht, die bei 1073 K für eine Stunde lang ausgelagert wurde. In beiden Bildern ist eine Struktur zu erkennen, die einen Korrelationsabstand von etwa 3 nm bis 4 nm besitzt. In der Hellfeldaufnahme hat die Struktur ein diffuses welliges Muster während sie im Dunkelfeld schärfer erscheint.

³⁹ Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

⁴⁰ X-ray diffraction

⁴¹ M. Seibt, IV. Physikalisches Institut der Universität Göttingen



a) 1073 K

Abbildung 4.8: Hellfeldaufnahme einer bei 1073 K für 1 Stunde ausgelagerten $\text{Ta}_{40}\text{Si}_{14}\text{N}_{46}$ -Schicht

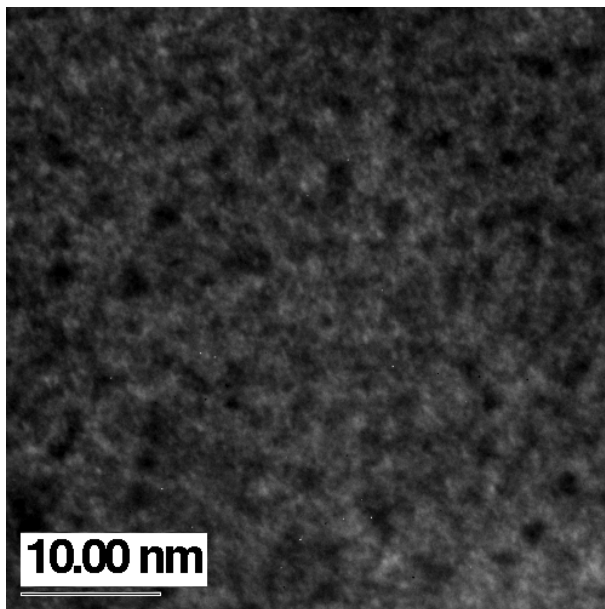


Abbildung 4.9: Dunkelfeld-Aufnahme der gleichen Probe wie in Abbildung 4.8.

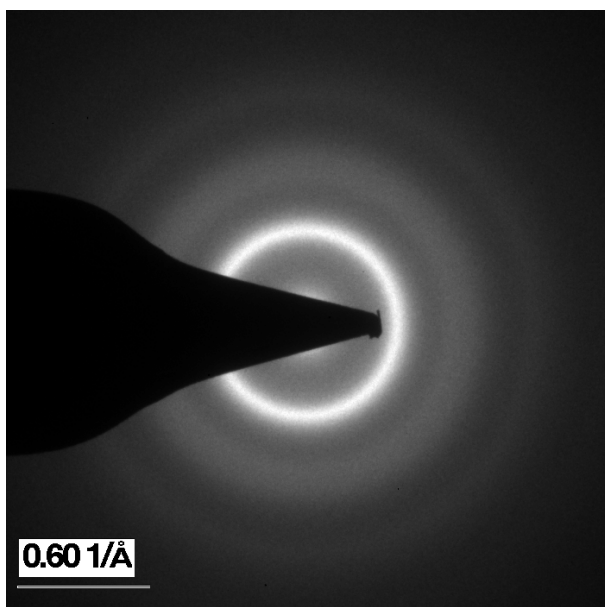


Abbildung 4.10: Beugungsbild der bei 1073 K ausgelagerten Schicht.

In diesen Bildern und in anderen hochaufgelösten Aufnahmen mit einer stärkeren Vergrößerung sind nur ungeordnete Strukturen zu erkennen, woraus geschlossen werden kann, daß die Probe amorph ist. Durch die breiten diffusen Ringe im Beugungsbild in Abbildung 4.10 wird diese Aussage bestätigt. Aus den hochauflösenden TEM-Aufnahmen für die bei einer Temperatur von 1173 K ausgelagerten Ta-Si-N-Schicht wird ersichtlich, daß die Probe Nanokristalle mit einer Größe von 2 nm enthält. Besonders deutlich ist ein Nanokristall im rechten oberen Teil des Bildes in Abbildung 4.11 zu erkennen. Abbildung 4.12 macht deutlich, daß eine hohe Dichte von Nanokristallen in der Probe vorhanden ist, die in der Dunkelfeldaufnahme als helle und dunkle Flecken erscheinen. Im Beugungsbild in Abbildung 4.13 sind aufgrund der Nanokristalle mehrere Beugungsringe vorhanden. Die einzelnen Beugungsringe erscheinen wegen der kleinen Korngrößen etwas diffus. Neben den kleinen Kristallen können im Elektronenmikroskop noch größere Strukturen nachgewiesen werden. Diese Strukturen sind in der in Abbildung 4.14 gezeigten STEM⁴²-Aufnahme als kreisförmige Objekte zu erkennen. Sie haben eine Größe von etwa 75 bis 100 nm. Zur qualitativen Analyse der Zusammensetzung der Probe wurden EDX-Messungen durchgeführt. Dazu wurden Röntgenspektren an 30 verschiedenen Positionen entlang der in Abbildung 4.14 skizzierten gestrichelten Linie von links nach rechts aufgenommen. Das in Abbildung 4.15 gezeigte Röntgenspektrum wurde an der ersten Position aufgenommen. Für eine Auswertung der EDX-Spektren werden die Ta-L β -, Ta-M ζ - und Ta-M γ -Linien benutzt, weil diese nicht mit Linien anderer Elemente überlappen. Eine Schwierigkeit, die bei der EDX-Analyse der Ta-Si-N-Schichten auftritt, ist die folgende: Die Ta-M α -Linie überlappt mit der Si-K-Linie, die als einzige für Silizium im EDX Spektrum vorhanden ist. Außerdem ist eine EDX-Analyse für ein leichtes Element, wie Stickstoff im vorliegenden Fall, sehr ungenau. Für eine quantitative Analyse müßten zunächst Eichmessungen mit Standard-Proben erfolgen und es müßte ein Auswerteverfahren entwickelt werden, daß überlappende Anteile im Spektrum entfalten kann. Zur qualitativen Beschreibung des Tantalgehalts in der Probe werden für jedes aufgenommene EDX-Spektrum die Flächen der TaL β -Signale bestimmt. Zusätzlich wird die Summe der Flächen der Ta-M ζ - und Ta-M γ -Signale gebildet. Die Werte für die Flächen sind in Abhängigkeit von der Position der Sonde in Abbildung 4.16 dargestellt. Beim Vergleich zu Abbildung 4.14 ist eine deutliche Korrelation zwischen dem Verlauf der aufsummierten Zählraten und den Intensitäten im STEM-Bild festzustellen.

⁴² Scanning Transmission Electron Microscopy

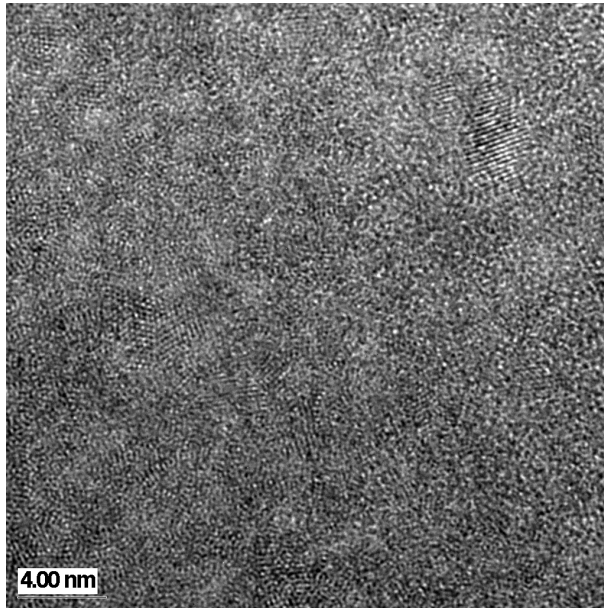
**b) 1173 K**

Abbildung 4.11: Hochauflösende TEM-Aufnahme von $Ta_{40}Si_{14}N_{46}$, ausgelagert bei 1173 K für 1h. Die Probe enthält einige Nanokristalle, wie z.B. im Bild rechts oben

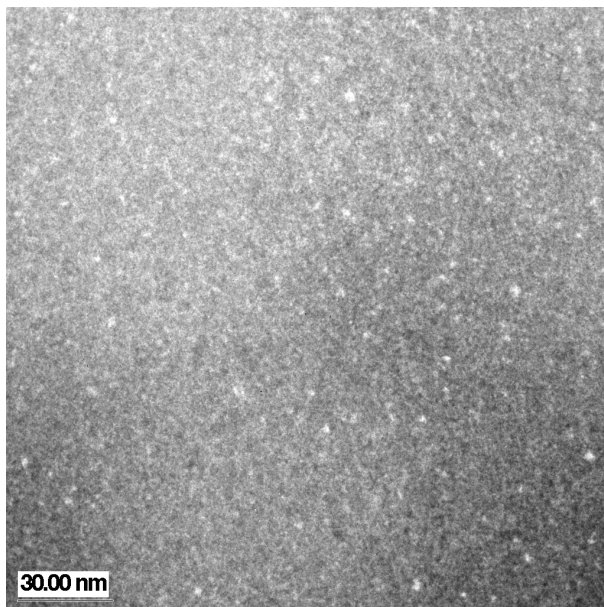


Abbildung 4.12: Dunkelfeld-Aufnahme der gleichen Probe. Die Nanokristalle sind als helle und dunkle Flecken zu erkennen.

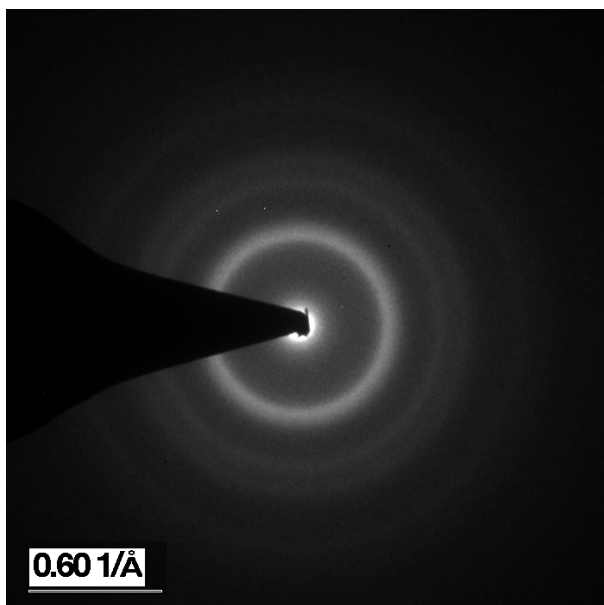
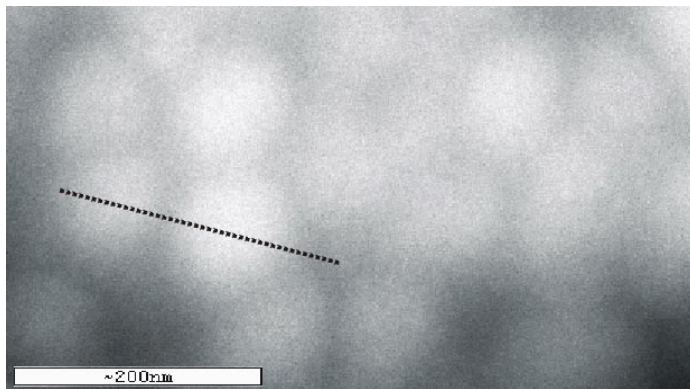


Abbildung 4.13: Beugungsbild der bei 1173 K ausgelagerten Probe. Im Bild sind mehrere Beugungsringe zu sehen.



1173 K

Abbildung 4.14: STEM-Aufnahme von $Ta_{40}Si_{14}N_{46}$, ausgelagert bei 1173 K für 1h.

Entlang der gestrichelten Linie wurde eine ortsabhängige EDX-Analyse durchgeführt

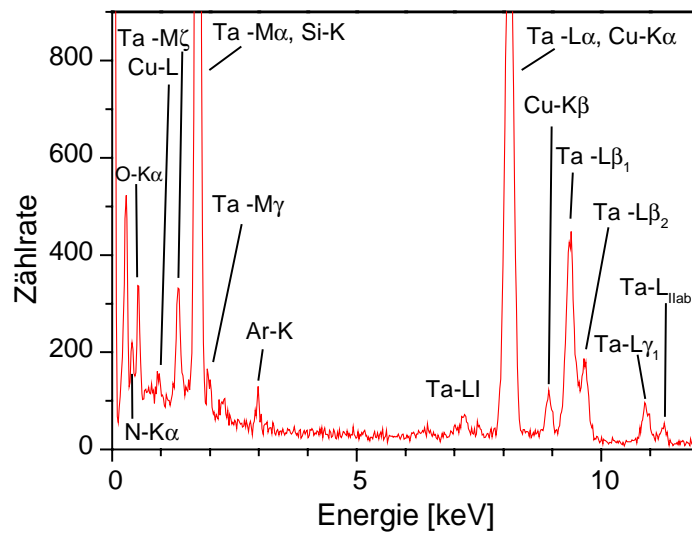


Abbildung 4.15: Röntgenspektrum der Probe. Die $TaL\beta$ -, $Ta-M\zeta$ - und $Ta-M\gamma$ -Linien überlappen nicht mit Linien anderer Elemente. Die $Ta-M\alpha$ - und die $Si-K$ -Linien überlappen miteinander. Die Cu -Linien im Spektrum stammen von einem Cu -Netz, auf dem die Probe fixiert ist.

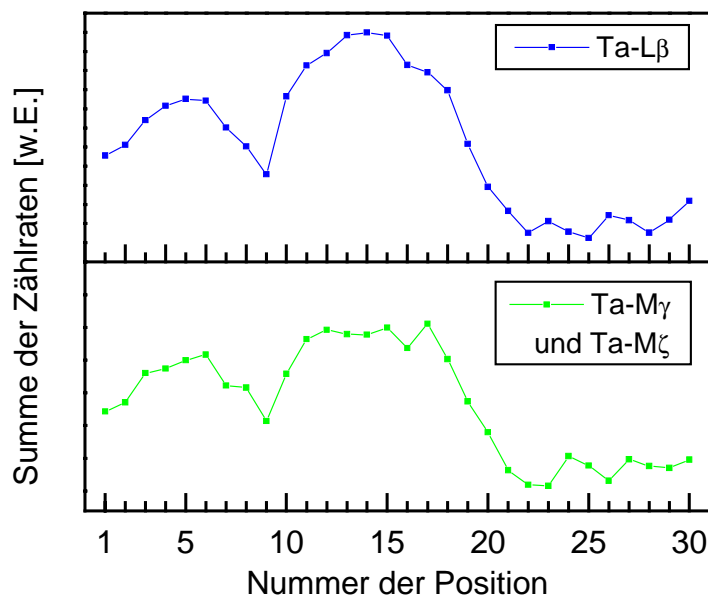


Abbildung 4.16: Qualitative orts aufgelöste Analyse entlang der in Abbildung 4.14 dargestellten gestrichelten Linie. Die summierte Zählrate um das $TaL\beta$ -Maximum und die von den $Ta-M\zeta$ - und $Ta-M\gamma$ -Maxima zusammen aufsummierten Zählraten sind abhängig von der Position dargestellt.

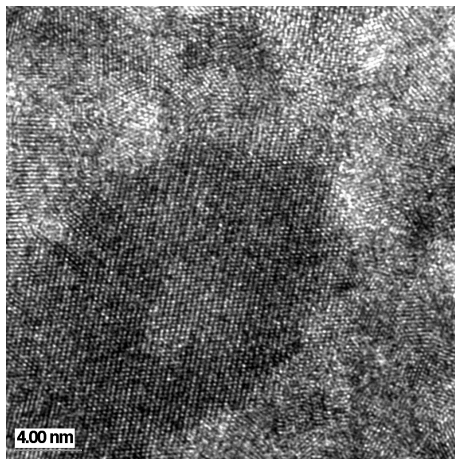
c) 1273 K

Abbildung 4.17: Hochauflösende TEM-Aufnahme(HRTEM) von $Ta_{40}Si_{14}N_{46}$, ausgelagert bei 1273 K für 1h

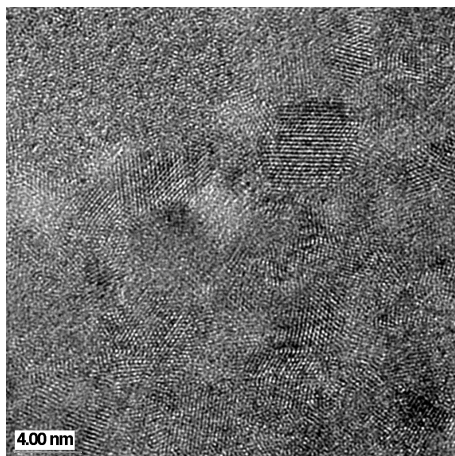


Abbildung 4.18: HRTEM-Aufnahme von der gleichen Probe wie in Abbildung 4.17

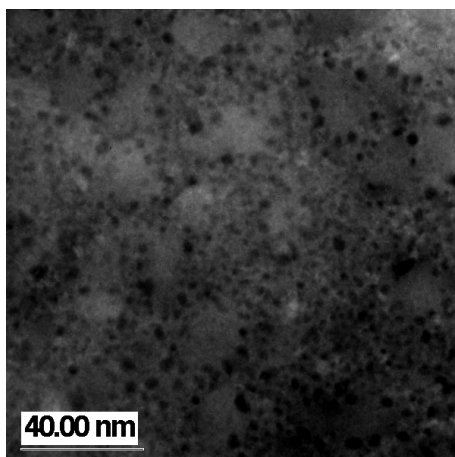


Abbildung 4.19: Dunkelfeld-Aufnahme eines größeren Probenbereichs

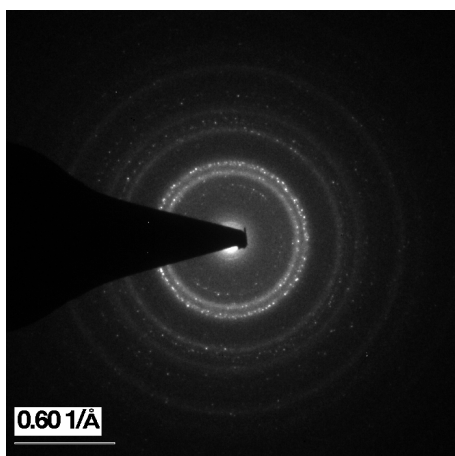


Abbildung 4.20: Beugungsbild der bei 1273 K ausgelagerten Probe

Daher kann angenommen werden, daß in den kreisförmigen Objekten ein erhöhter Tantalgehalt vorliegt. Für einen chemischen Kontrast sprechen auch die in Abschnitt 4.4 gezeigten Messungen mit Kleinwinkelstreuung. Für die bei einer Temperatur von 1273 K ausgelagerten Ta₄₀Si₁₄N₄₆-Schichten sind hochauflösende TEM-Aufnahmen in Abbildung 4.17 und Abbildung 4.18 abgebildet. Die beiden Bilder wurden in verschiedenen Bereichen der Probe aufgenommen. Im ersten Bild ist ein Korn mit einer Größe von etwa 15 nm erkennen. Die Nanokristalle im zweiten Bild sind mit einem Durchmesser von etwa 4 nm deutlich kleiner. In Abbildung 4.19 ist die Dunkelfeldaufnahme eines größeren Bereichs gezeigt. Aus dem Bild geht hervor, daß die größeren Kristalle räumlich voneinander getrennt und von kleinen Nanokristallen umgeben sind. Im Beugungsbild der bei 1273 K ausgelagerten Probe in Abbildung 4.20 sind die Beugungsringe etwas schärfer als bei der Aufnahme der 1173 K-Probe in Abbildung 4.13. Diese entstehen durch Beugung an den kleinen Nanokristallen. Aus den Lagen der Reflexe kann geschlossen werden, daß die Nanokristalle aus einer kubischen TaN-Phase bestehen. Außerdem sind in der Aufnahme scharfe Beugungspunkte zu erkennen, die den größeren Körnern zugeordnet werden können. Eine weitere Charakterisierung der Phasenbildung bei der Nanokristallisation erfolgt im nächsten Abschnitt, in dem Messungen mit Röntgen-Weitwinkelbeugung erläutert werden.

4.3.2 Röntgendiffraktometrie

Eine weitere Strukturanalyse an Ta₄₀Si₁₄N₄₆-Schichten erfolgte durch Röntgen-Weitwinkelbeugung (XRD). Ein Vergleich der Diffraktogramme für die Ausgangsprobe und die im Temperaturbereich von 1073 K bis 1273 K ausgelagerten Proben ist in Abbildung 4.21 dargestellt. Die Proben wurden um einen Winkel von $\theta + 4^\circ$ gegen den Primärstrahl verkippt, um Reflexe vom Si(100)-Substrat zu verhindern. Aus einem Diffraktogramm an einem unbeschichteten Siliziumsubstrat⁴³, das um den gleichen Winkel zusätzlich verkippt wird, geht hervor, daß durch das Substrat im Bereich von 60° bis 80° ein Untergrund in Form eines breiten Maximums verursacht wird. Von den in Abbildung 4.21 gezeigten Meßkurven wurden diese Untergrundintensitäten des Substrats abgezogen. Der Kurvenverlauf für die Ausgangsprobe zeigt das für amorphe Materialien typische breite Maximum. Nach den Diffraktogrammen kann auch für die bei 1073 K und 1123 K ausgelagerten Schichten im Rahmen der Nachweisempfindlichkeit geschlossen werden, daß diese vollständig amorph sind. In der Messung für die bei 1173 K ausgelagerte Probe ist auf der rechten Seite des breiten Maxi-

⁴³ Diese Messung ist in [101] aufgeführt.

mums ein asymmetrischer Kurvenverlauf festzustellen. Bei einem Winkel 2θ von etwa $60,5^\circ$ kann ein kleines breites Maximum nachgewiesen werden. Diese Resultate werden von Pinnow als stark verbreiterte TaN-Reflexe gedeutet [101]. Diese Aussage wird durch die im letzten Abschnitt gezeigten TEM-Messungen bestätigt, die an der gleichen Probe durchgeführt wurden. Aus den Diffraktogrammen der bei Temperaturen von 1223 K und 1273 K ausgelagerten Proben ergibt sich, daß die Schichten kristallisiert sind. Die scharfen kristallinen Reflexe können einer hexagonalen Ta_5Si_3 -Phase zugeordnet werden. Die Indizierung der Reflexe ist in Abbildung 4.21 eingetragen. Neben den scharfen Reflexen sind zusätzlich breitere Reflexe bei Winkeln von $35,9^\circ$, $41,6^\circ$ und $60,5^\circ$ zu erkennen, die ebenfalls wieder einer kubischen nanokristallinen TaN-Phase zugeordnet werden können. Mit der Scherrerformel lassen sich Teilchengrößen für die Ausdehnung der Körner senkrecht zum Substrat abschätzen. Es ergeben sich für die Ta_5Si_3 -Phase Korngrößen von 16 nm bis 20 nm und für die TaN-Phase 2,5 nm bis 3,5 nm [101]. Diese Werte passen gut zu den Teilchendurchmessern innerhalb der Schichtebene, die durch die TEM-Messungen bestimmt wurden.

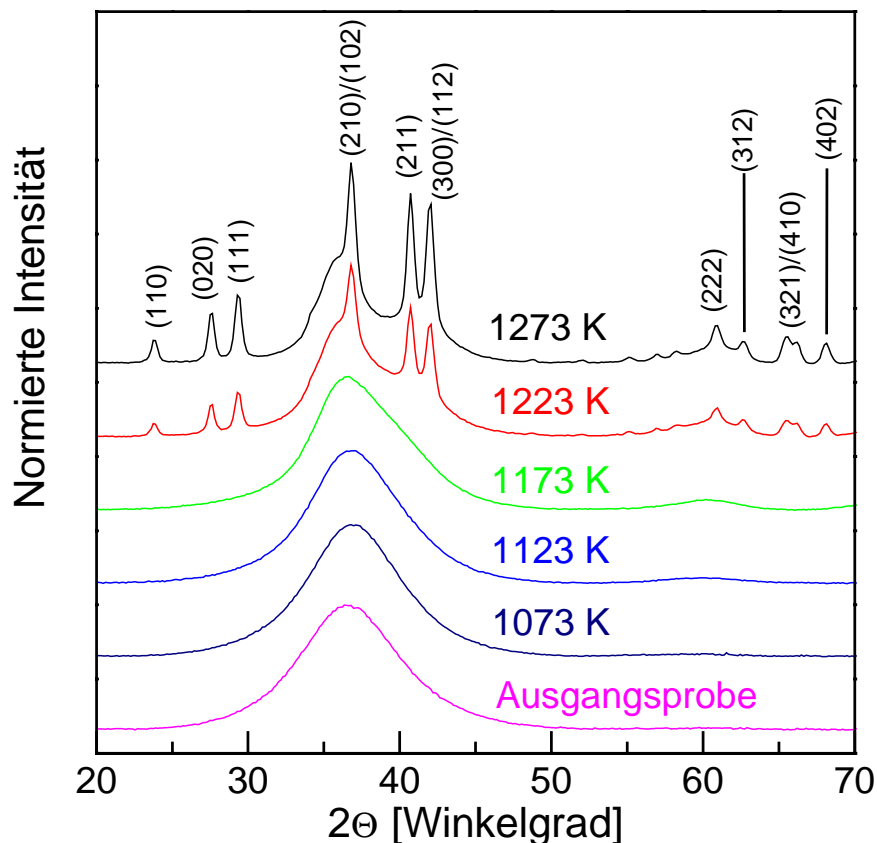


Abbildung 4.21: Röntgendiffraktogramme von $Ta_{40}Si_{14}N_{46}$ -Schichten, die 1 Stunde lang bei den angegebenen Temperaturen unter Argonatmosphäre ausgelagert wurden. Für die kristallinen Proben (1223 K und 1273 K) sind die Indizes für eine hexagonale Ta_5Si_3 -Phase eingetragen. Zusätzlich sind bei $35,9^\circ$, $41,6^\circ$ und $60,5^\circ$ breite Reflexe als Untergrund zu erkennen, die einer kubischen TaN-Phase zugeordnet werden können.

4.4 Röntgenkleinwinkelstreuung und Kontrastvariation

4.4.1 Theoretische Grundlagen

4.4.1.a Strukturanalyse mit Kleinwinkelstreuung (SAXS)

Die Methode der Röntgenkleinwinkelstreuung (Small Angle X-Ray Scattering „SAXS“) wird zur Untersuchung nicht-periodischer Strukturen mit einer Größenskala von 1 nm bis 100 nm eingesetzt [105]. Wenn die Strukturen nur aus einer reinen Dichteviation bestehen, wie z.B. Poren, Risse, Versetzungen oder Oberflächenrauigkeiten, werden sie als topologische Inhomogenitäten bezeichnet. Variieren sie hingegen nur in ihrer Zusammensetzung, werden sie chemische Inhomogenitäten genannt. Als Röntgenkleinwinkelstreuung wird diffus elastische Streuung monochromatischer Röntgenstrahlung unter kleinen Streuwinkeln $\vartheta \leq 5^\circ$ bezeichnet. Für die Streuintensität einer Probe mit mehreren Atomsorten mit Index j gilt:

$$I(\vec{Q}) = I_0 \cdot T \cdot \left| \int_V \sum_j n_j(\vec{r}) \cdot f_j \cdot \exp(-i\vec{Q}\vec{r}) d^3r \right|^2 \cdot \frac{d\sigma}{d\Omega_{Th}} \quad \text{Gleichung 4.1}$$

n_j : Teilchenzahldichte für Element j , f_j : Atomformfaktoren

\vec{Q} : Streuvektor, I_0 : Leuchtdichte, T : Transmission der Probe

$\frac{d\sigma}{d\Omega_{Th}}$: Thomson - Wirkungsquerschnitt

Eine häufig benutzte Methode zur quantitativen Auswertung von Kleinwinkelstreuexperimenten basiert auf dem Zweiphasenmodell. In dem Zweiphasenmodell werden homogen zusammengesetzte Teilchen mit einem Volumen V angenommen, die sich in einer homogenen Matrix befinden. Der Streukontrast ergibt sich dann aus der Differenz der unterschiedlichen Streulängendichten zwischen Teilchen und Matrix zu:

$$\Delta n_f = \sum_j f_j (n_j^{Teilchen} - n_j^{Matrix}) \quad \text{Gleichung 4.2}$$

Aus dieser Näherung für Einzelteilchen ergibt sich nach [105] der Wirkungsquerschnitt zu

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = N \cdot \Delta n_f^2 \cdot V^2 \cdot S_1 \cdot \phi(\vec{Q}) \quad \text{Gleichung 4.3}$$

Dabei wird durch N die Anzahl der Teilchen, durch S_1 der Strukturfaktor des Teilchens und durch ϕ eine Interferenzfunktion bezeichnet. In der Gleichung geht der Streukontrast quadratisch ein, so daß im Streuexperiment nicht entschieden werden kann, ob die Matrix oder das

Teilchen eine größere Streulänge besitzt. Für den Strukturfaktor kugelförmiger Teilchen gibt es abhängig vom Betrag Q des Streuvektors unterschiedliche Verläufe. Für $Q \cdot R < 2$ gilt das Guinier-Gesetz:

$$S_1(Q) = \exp\left(-\frac{Q^2 R^2}{5}\right) \quad \text{Gleichung 4.4}$$

Für $Q \cdot R > 5$ fallen die lokalen Maxima des Strukturfaktors nach dem Porod-Gesetz mit Q^{-4} ab:

$$S_1(Q) = 2\pi \frac{A}{V^2} Q^{-4} \quad \text{Gleichung 4.5}$$

Dabei wird durch A die Oberfläche des Teilchens bezeichnet. Falls die Teilchen regellos verteilt sind, ist die Interferenzfunktion gleich 1. Häufig sind die Teilchen in der Probe jedoch korreliert angeordnet, wie z.B. bei sehr dichter Packung. Dann muß die Interferenzfunktion berücksichtigt werden, die bei ausgeprägter Korrelation zu einem Maximum in den Streukurven führt. In einem von Haubold beschriebenen Modell harter Kugeln wird angenommen, daß sich um eine Ausscheidung mit Radius R ein entleerter Hof bildet, so daß sich in einem Umkreis mit Radius \tilde{R} kein weiteres Teilchen aufhalten kann. Die Teilchen sind dann so angeordnet wie fiktive harte Kugeln mit einem Radius $\tilde{R}/2$ [105]. Nach dem „Harte-Kugel-Modell“ von Guinier und Fournet [106], [107] ergibt sich dann für die Interferenzfunktion der folgende Ausdruck:

$$\phi(Q) = \frac{1}{1 + 8c\tilde{V} \cdot \sqrt{\tilde{S}_1(Q, \tilde{R})}} \quad \text{Gleichung 4.6}$$

Dabei wird durch \tilde{V} das Ausschließungsvolumen, durch $\tilde{S}_1(Q, \tilde{R})$ der Einteilchen-Strukturfaktor für eine Kugel mit Radius \tilde{R} und durch die Größe c der Packungsparameter der fiktiven harten Kugeln bezeichnet. Häufig besitzen die untersuchten Strukturen unterschiedlich große Teilchenradien. Bei solchen polydispersen Teilchen wird zur Berechnung des Streuquerschnitts über ihre Größenverteilung gemittelt. Häufig wird für Strukturmodelle als Größenverteilung $P(R)$ eine Lognormalverteilung angenommen:

$$P(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{1}{R \cdot \sigma} \cdot \exp\left(-\frac{\ln^2(R/R_0)}{2\sigma^2}\right), \quad \int_0^\infty P(R) dR = 1 \quad \text{Gleichung 4.7}$$

R_0 : Maximum der Verteilung

σ : Breite der Verteilung

Gauß- oder Lorentzfunktionen sind für eine Beschreibung der Größenverteilung ungeeignet, weil bei diesen Verteilungsfunktionen auch unphysikalische negative Radien vorkommen. Falls die Teilchen in der Probe regellos verteilt sind ($\phi = 0$), ergibt sich der Streuquerschnitt zu:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \Delta n_f^2 \cdot N \cdot \int_0^{\infty} V^2(R) \cdot S_1(R) \cdot P(R) \cdot dR \quad \text{Gleichung 4.8}$$

4.4.1.b Kontrastvariation mit Synchrotronstrahlung (ASAXS)

Bei Proben, die verschiedene Arten von Streuern, wie z.B. Ausscheidungen und Poren enthalten, kann für Messungen mit klassischer Kleinwinkelstreuung die Interpretation erschwert sein. Dieses Problem taucht gerade dann auf, wenn die unterschiedlichen Streuer die gleiche Größe besitzen. Durch Nutzung der anomalen Röntgenkleinwinkelstreuung (ASAXS) ist eine Unterscheidung zwischen Streubeiträgen von chemischen und von topologischen Inhomogenitäten möglich, so daß eine detaillierte Analyse des Streukontrasts durchgeführt werden kann. In der Nähe einer Absorptionskante, wie z.B. der L-Kante streuen die L-Elektronen resonant und der Atomformfaktor ändert sich um bis zu 20%:

$$f(E, Z) = f_0 + f'(E) + i f''(E), \quad f_0 = Z \quad \text{Gleichung 4.9}$$

Durch Messung der anomalen Kleinwinkelstreuung bei verschiedenen Energien E_1 , E_2 , die unterschiedlich nah an der Absorptionskante liegen, kann für die Untersuchung chemischer Strukturinhomogenitäten, wie z.B. Ausscheidungen, der Untergrundstreubeitrag separiert werden. Dabei wird ausgenutzt, daß der Streukontrast der topologischen Inhomogenitäten zwischen den Energien E_1 und E_2 praktisch unverändert bleibt, weil dieser durch den über die Probe gemittelten Formfaktor bestimmt wird. Dagegen ändert sich die Differenz der Streulängendichten zwischen einer Ausscheidung und der Matrix zwischen E_1 und E_2 . Allerdings ist dieses nur dann der Fall, wenn ein Konzentrationsunterschied zwischen Ausscheidung und Matrix für das chemische Element besteht, an dessen Absorptionskante die Kontrastvariation durchgeführt wird. Das Verfahren der Kontrastvariation wird ausführlich in [105] beschrieben.

4.4.2 Experimentelles zur Kleinwinkelstreuung

Die Experimente mit Röntgenkleinwinkelstreuung wurden beim DESY in Hamburg an der JUSIFA⁴⁴-beamline im HASYLAB⁴⁵ durchgeführt. In Abbildung 4.22 ist schematisch der Aufbau der Apparatur und der Verlauf des Strahlengangs gezeigt:

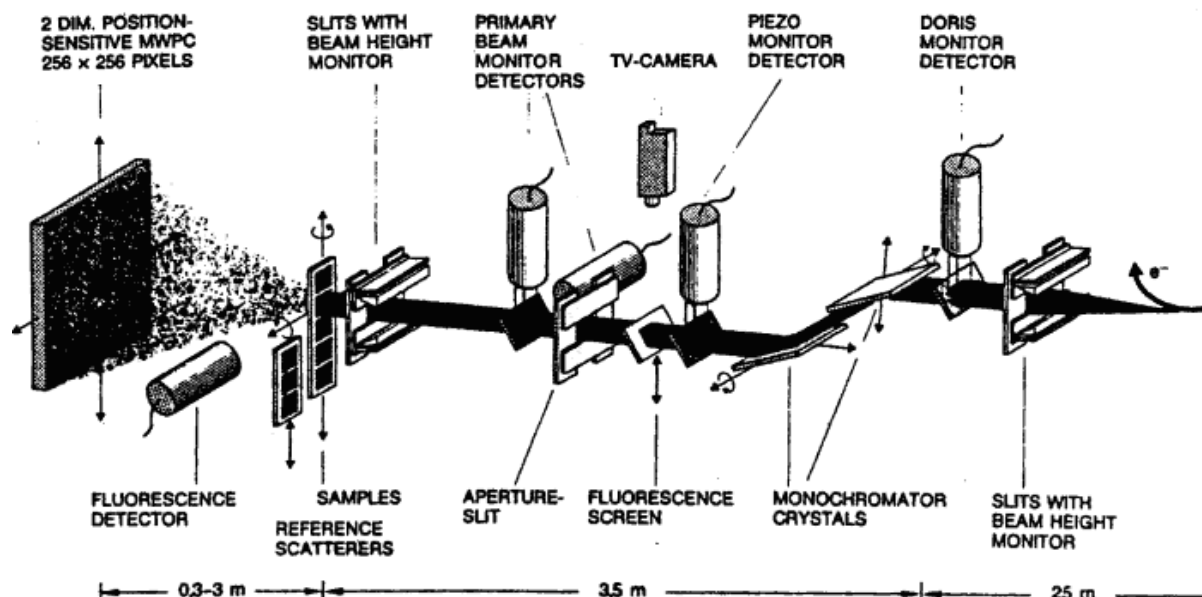


Abbildung 4.22: Schematischer Aufbau des Kleinwinkelstreuinstrumentes „Jusifa“ (Die Zeichnung stammt aus [105]). Skizziert ist der Verlauf des Strahlengangs mit Monochromatisierung, Kollimation, Strahlendiagnostik für Strahlage und Strahlintensität. Die an der Probe unter kleinen Winkeln gestreute Röntgenstrahlung wird mit einem 2-dimensionalen ortsempfindlichen Detektor gemessen.

Die Synchrotronstrahlung wird durch Bragg-Reflexion an zwei Siliziumeinkristallen monochromatisiert. Durch den Drehwinkel der Kristalle wird die Energie der Photonen vorgegeben. Die Energie kann zwischen 4,8 keV und 30 keV bei einer Energieunschärfe von 1-2eV verändert werden. Die Primärstrahlung wird durch drei Kreuzblenden kollimiert. Mit einem 2-dimensionalen ortsempfindlichen Gasdetektor wird die an der Probe unter kleinen Winkeln gestreute Röntgenstrahlung gemessen. Mit dem 2-dimensionalen ortsempfindlichen Detektor kann die Streuintensitätsverteilung wesentlich schneller als mit einem punktförmigen Detektor bestimmt werden, so daß Anisotropien im Streuquerschnitt ausgemessen werden können. Alle im folgenden gezeigten Streukurven sind in den absoluten Einheiten „electron units pro Ta₄₀Si₁₄N₄₆-Komplex“ (verkürzt: e.u./TaSiN) geeicht. Die Eichung erfolgt im Experiment durch stark streuende Referenzproben (glassy carbons). Bei der Eichung in absolute Einheiten

⁴⁴ Jülich's user-dedicated small angle scattering facility

⁴⁵ Hamburger Synchrotron-Strahlungs-Labor

wird der gemessene Streuquerschnitt auf den Thomson-Streuwirkungsquerschnitt r_0^2 eines freien Elektrons normiert, wobei durch r_0 der klassische Elektronenradius bezeichnet wird. Für die Umrechnung in makroskopische Streuquerschnitte, bei denen der Streuquerschnitt auf das Probenvolumen normiert ist, ergibt sich dann mit der Dichte ρ , der Molmasse M der Probe und der Avogadrokonstanten N_A folgender Umrechnungsfaktor:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{makr.}} = \frac{\rho \cdot N_A \cdot r_0^2}{M} \cdot \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{e.u.}} \quad \text{Gleichung 4.10}$$

4.4.3 Temperaturabhängigkeit der Entmischung und Nanokristallisation

4.4.3.a SAXS-Messungen

Zur Auswertung der Kleinwinkelstreuexperimente werden die radialen Streuquerschnitte durch azimutale Mittelung der gemessenen 2-dimensionalen Streubilder berechnet. In Abbildung 4.23 sind die radialen Streuquerschnitte amorpher $\text{Ta}_{40}\text{Si}_{14}\text{N}_{46}$ -Schichten in Abhängigkeit vom Betrag des Streuvektors gezeigt. Die Untersuchungen sind an der Ausgangsprobe und an Schichten durchgeführt worden, die bei Temperaturen von 1073 K bis 1273 K eine Stunde lang ausgelagert wurden. In allen Streukurven ist bei kleinen Q-Werten Bereich um $0,01 \text{ \AA}^{-1}$ und auch bei großen Q-Werten oberhalb von $0,25 \text{ \AA}^{-1}$ eine schnelle Abnahme des Streuquerschnitts mit zunehmendem Streuvektor zu beobachten. Zwischen diesen Gebieten durchläuft der Streuquerschnitt ein lokales Maximum oder ein Plateau, das auf Korrelationen zwischen den Streuzentren der Probe zurückzuführen ist. Aus der Messung an der Ausgangsprobe geht hervor, daß in dieser Inhomogenitäten vorhanden sind, weil bei einem Q-Wert von $0,31 \text{ \AA}^{-1}$ ein Korrelationsmaximum in der Streukurve vorhanden ist. Der Streukontrast ist aber deutlich geringer als bei den ausgelagerten Proben. In den Streukurven der bei 1073 K, 1123 K und 1173 K ausgelagerten Proben sind ausgeprägte Korrelationsmaxima zu erkennen, die bei kleineren Q-Werten von $0,23 \text{ \AA}^{-1}$, $0,22 \text{ \AA}^{-1}$ und $0,18 \text{ \AA}^{-1}$ liegen. Bei den Streukurven der kristallinen Schichten, die bei 1223 K und 1273 K ausgelagert wurden, können 2 Korrelationsmaxima bei unterschiedlich großen Q-Werten erkannt werden. Bei der bei 1273 K ausgelagerten dünnen Schicht ist das Maximum bei hohen Q-Werten nur in Form eines Plateaus zu erkennen. Die Maxima bei kleinen Streuvektoren sind deutlicher in den Meßkurven in Abbildung 4.23 zu sehen. Bei diesem Experiment wird die Probe gegen den Primärstrahl verkippt und die Kleinwinkelstreuung abhängig vom Winkel ϕ zwischen Probe

und der Normalen zum Primärstrahl gemessen. Bei einem senkrechten Einfall des Primärstrahls sind in den 2-dimensionalen Streubildern bei kleinen Q -Werten Anisotropien vorhanden, wie in Abbildung 4.25 zu sehen ist. Diese Anisotropien tauchen erst in den Streubildern der kristallinen Proben auf. Im jeweiligen Streubild sind dem Korrelationsring diese Anisotropien überlagert, so daß sich bei der azimuthalen Mittelung kein Maximum ergibt. Die Anisotropien verschwinden aus den Streubildern, wenn die Proben um mehr als 5° verkippt werden, so daß bei kleinen Q -Werten die Korrelationsmaxima in den radialen Streukurven zu erkennen sind. Bei einer Sektor-Auswertung der Streubilder für $\phi=0^\circ$, bei der eine Mittelung in einem Winkelausschnitt außerhalb der anisotropen Bereiche erfolgt, kann ebenfalls das Korrelationsmaximum nachgewiesen werden.

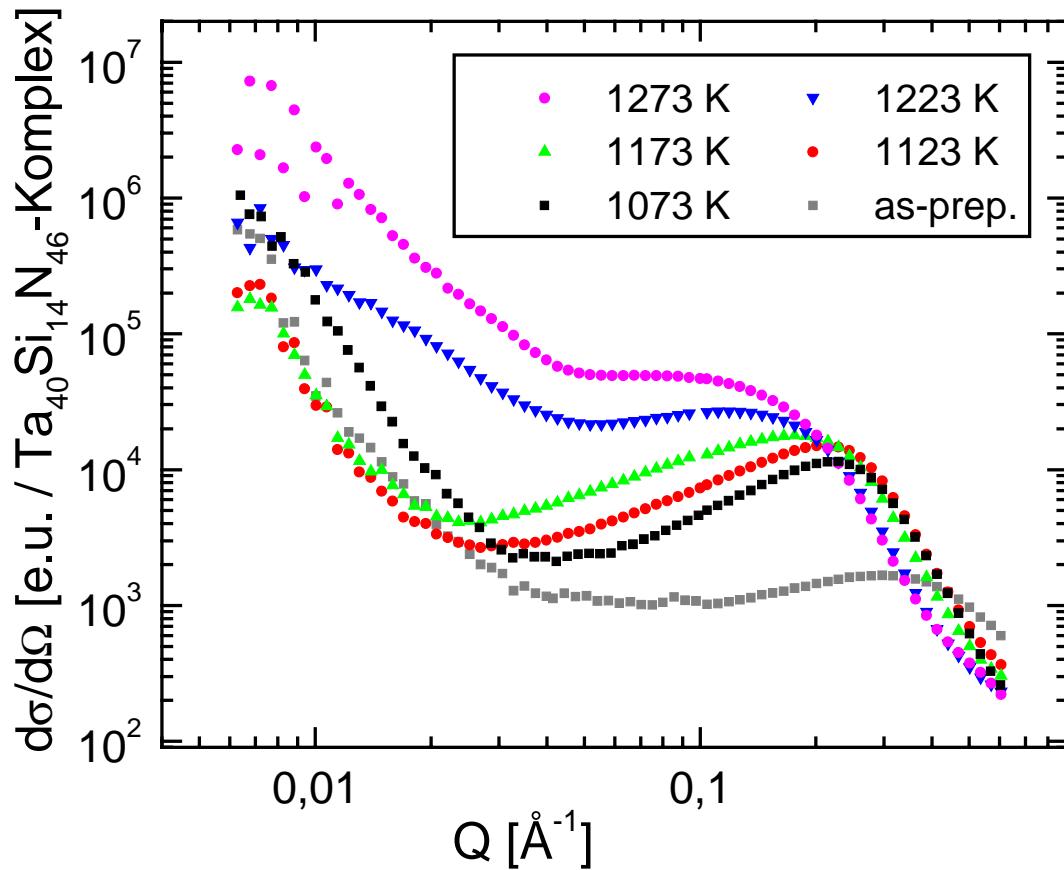


Abbildung 4.23: Streuquerschnitte für $Ta_{40}Si_{14}N_{46}$ -Schichten, die bei Temperaturen zwischen 1123 K und 1273 K eine Stunde lang ausgelagert wurden. Im Vergleich dazu ist eine Messung an der Ausgangsprobe gezeigt.

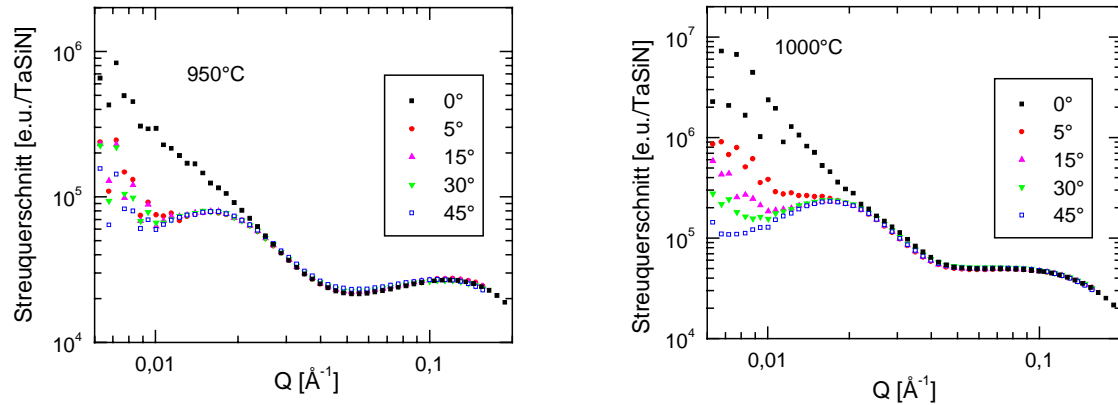


Abbildung 4.24: Streuquerschnitte für kristalline $Ta_{40}Si_{14}N_{46}$ -Schichten bei verschiedenen Kippwinkeln zwischen der Probe und der Normalen zum Primärstrahl

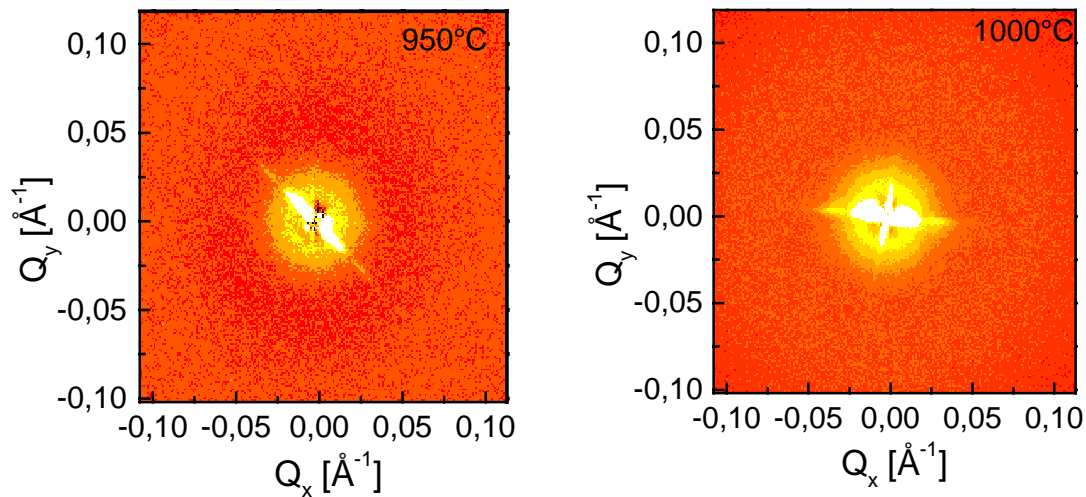


Abbildung 4.25: Zweidimensionale Streubilder für $Ta_{40}Si_{14}N_{46}$ -Schichten, ausgelagert bei 1223 K und 1273 K. Der Primärstrahl trifft senkrecht auf der Probe auf ($\phi=0$). Zusätzlich zum Korrelationsring sind Anisotropien bei sehr kleinen Q -Werten zu erkennen.

4.4.3.b Verschiebung der Ta-L_{III}-Absorptionskante

Für Experimente mit anomaler Röntgenkleinwinkelstreuung an den Ta-Si-N-Schichten ist die Ta-L_{III}-Absorptionskante gut geeignet, die bei einer Energie von 9881 eV liegt. Für die Elemente Silizium und Stickstoff liegen die Absorptionskanten bei so niedrigen Energien, daß sie an der Jusifa-beamline nicht untersucht werden können. Zur Durchführung der Kontrastvariation muß zunächst die Absorptionskante der Probe ausgemessen werden. Durch Messung der Probentransmission τ in Abhängigkeit von der Energie kann mit Kenntnis der Probendicke D über das Lambert-Beer-Gesetz $\tau = \exp(-\mu \cdot D)$ der lineare Absorptionskoeffizient $\mu(E)$ bestimmt werden. In Abbildung 4.26 sind Messungen der Absorptionskanten einer $Ta_{40}Si_{14}N_{46}$ -Schicht,

die 4h bei 1073 K ausgelagert worden ist, und einer Ta-Folie gezeigt, die als Referenz benutzt wird. In dem Graphen ist das Produkt aus Absorptionskoeffizient und Probendicke gegen die Energie aufgetragen. Dabei sind die y-Achsen für die beiden Messungen so angepaßt worden, daß in der Darstellung die Ordinatenwerte für die Maxima (bei Energien von 9984,5 eV und 9985 eV) und für die Meßpunkte vor der Absorptionskante (im Bereich von 9870 eV) auf gleicher Höhe liegen. Es ergibt sich, daß die Absorptionskante der Ta-Si-N-Schicht im Vergleich zu der Kante der Tantalfolie um +0,4 eV verschoben ist. Die Ta-Si-N-Schichten weisen demnach eine chemische Verschiebung der Absorptionskante auf. Diese Verschiebung kann auf die starke chemische Bindung zwischen Tantal und Stickstoff zurückgeführt werden. Ob eventuell auch die Bindungen zum Silizium einen Einfluß haben, kann nicht durch die Messung nicht entschieden werden. Die im folgenden gezeigten ASAXS-Experimente sind immer bezüglich der verschobenen Absorptionskante durchgeführt worden.

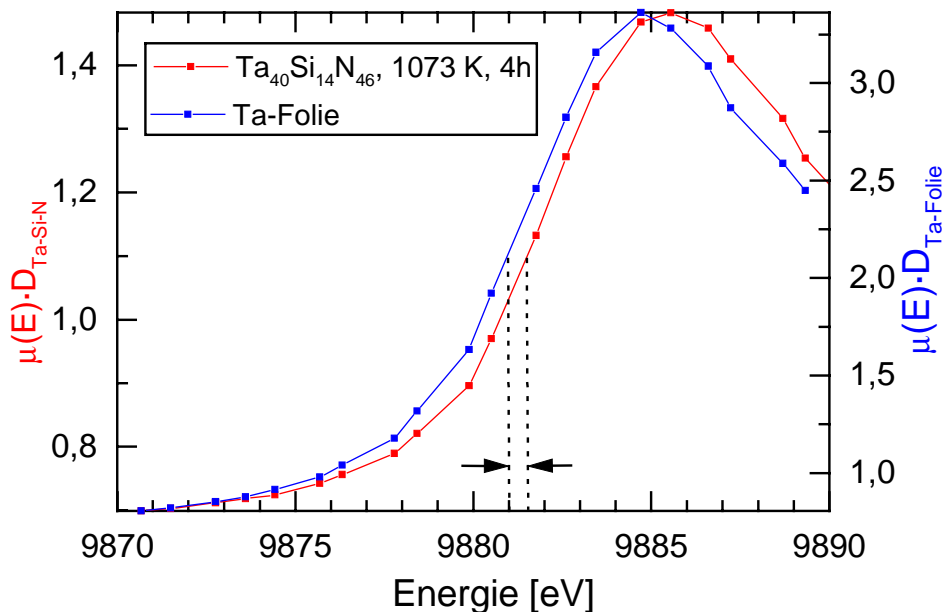


Abbildung 4.26: Chemische Verschiebung der Absorptionskante

4.4.3.c Messung mit anomaler Kleinwinkelstreuung (ASAXS)

Die Messungen an der Ta- L_{III} -Kante erfolgen bei den drei Energien $E_1 = 9682$ eV, $E_2 = 9834$ eV, $E_3 = 9876$ eV. Für die Wahl der Energien im Vorkantenbereich sind Cromer-Libermann-Rechnungen für freie Atome durchgeführt worden [105]. Nach diesen Rechnungen nimmt an der Ta- L_{III} -Kante der Realteil des atomaren Streufaktors $f(E) = Z + f'(E)$ von E_1 nach E_2 um $-3,0$ Elektronen und von E_2 nach E_3 um $-4,7$ Elektronen ab. Die höchste Energie E_3 ist etwas niedriger als die Energie der Ta- L_{III} -Kante gewählt worden, weil bei einer Messung unmittelbar an der Absorptionkante die angeregte Fluoreszenz so intensiv

wird, daß sie die Kleinwinkelstreuung überdeckt. Exemplarisch ist in Abbildung 4.27 eine ASAXS-Messung an einer $\text{Ta}_{40}\text{Si}_{14}\text{N}_{46}$ -Schicht gezeigt, die zuvor bei 1123 K eine Stunde lang ausgelagert worden ist.

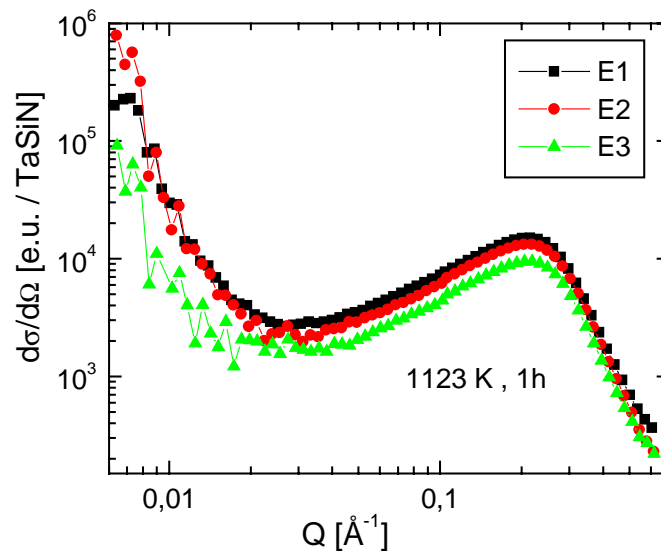


Abbildung 4.27: Anomale Kleinwinkelstreuung vor der Ta-L_{III} -Kante, gemessen bei den Energien $E_1 = 9682$ eV, $E_2 = 9834$ eV, $E_3 = 9876$ eV. Die $\text{Ta}_{40}\text{Si}_{14}\text{N}_{46}$ -Schicht wurde vor der Messung bei 1123 K eine Stunde lang ausgelagert.

Aus den Messungen geht hervor, daß der Streuquerschnitt mit zunehmender Energie systematisch abnimmt. Diese Energieabhängigkeit kann durch einen Konzentrationsunterschied im Tantalgehalt zwischen den Teilchen und der amorphen Matrix erklärt werden. Um eine Separation zwischen chemischen und topologischen Inhomogenitäten durchzuführen, wird die Differenz zwischen den bei E_1 und E_3 gemessenen Streuquerschnitten gebildet.

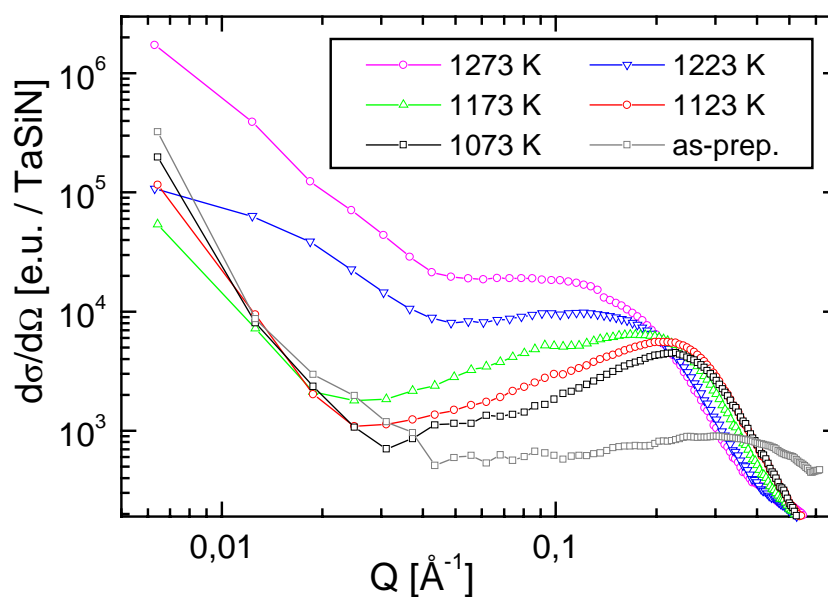


Abbildung 4.28: Aus den ASAXS-Messungen berechnete separierte Streukurven

Diese Separation ist für die ASAXS-Messungen von allen Proben durchgeführt worden. Die separierten Streukurven sind in Abbildung 4.28 dargestellt. Durch einen Vergleich zwischen den separierten Streukurven und den SAXS-Kurven in Abbildung 4.23 wird deutlich, daß sich nur die Streuintensität aber nicht der Verlauf der Streukurven ändert. Daraus kann geschlossen werden, daß der größte Anteil der Kleinwinkelstreuung durch chemische Inhomogenitäten hervorgerufen wird. Die zuvor gezeigten TEM- und XRD-Untersuchungen belegen, daß die amorphen Ta-Si-N-Schichten bis zu einer Temperatur von 1123 K keine kristallinen Anteile enthalten. Der Vergleich der Resultate ergibt daher, daß bei diesen Temperaturen in den Schichten ein Entmischungsprozeß abläuft. Bei höheren Temperaturen ab 1173 K läuft die Entmischung der Bildung von Nanokristallen voraus.

Zur quantitativen Auswertung von Streukurven gibt es verschiedene Modelle, wie zum Beispiel das in Abschnitt 4.4.1 beschriebene Zwei-Phasen-Modell. Unabhängig von einem bestimmten Modell können aus der Paar-Abstandsverteilungsfunktion $p(r)$ quantitative Informationen, wie z.B. die Dimensionen der Streuobjekte, berechnet werden. Sie ist mit dem differentiellen makroskopischen Streuquerschnitt $I(Q)$ durch folgende Gleichung verknüpft [107], [108]:

$$p(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty I(Q) \cdot (Q \cdot R) \cdot \sin(Q \cdot R) dQ \quad \text{Gleichung 4.11}$$

In einem verdünnten System kann die Paar-Abstandsverteilung als Histogramm der Abstände innerhalb eines Partikels interpretiert werden [108]. Bei dichten Systemen hat die $p(r)$ - Funktion aufgrund von Interferenzen zwischen den einzelnen Partikeln einen anderen Verlauf. Durch die Interferenzen wird $p(r)$ in einem bestimmten Bereich negativ und es folgen Oszillationen um den Nullpunkt. Aus der $p(r)$ -Kurve kann aus dem Abzissenwert für das erste lokale Minimum der maximale Partikeldurchmesser D_{\max} und aus dem Abzissenwert für das zweite lokale Maximum der Korrelationsabstand d_{kor} zwischen den Partikeln bestimmt werden [109]. Bei den entmischten bzw. kristallisierten Ta-Si-N-Schichten sind die Teilchen dicht gepackt, wie durch die TEM-Bilder in Abschnitt 4.3.1 bestätigt wird. Daher können aus den ASAXS-Messungen die Größen der Strukturen nach dem zuletzt genannten Verfahren berechnet werden. Ein Vergleich der Teilchengrößen, die durch die verschiedenen Methoden bestimmt worden sind, folgt im nächsten Abschnitt.

4.4.4 Vergleich der Größen der Strukturen

In der folgenden Tabelle sind die Größen der Strukturen angegeben, die aus den ASAXS-, TEM- und XRD- Untersuchungen bestimmt worden sind. Die Bestimmung der maximalen Teilchendurchmesser $D_{1,max}$ und Korrelationsabstände d_{kor} erfolgt durch Berechnung der Paar-Abstandsverteilungsfunktion aus den ASAXS-Daten. Diese Berechnung wird in [101] ausführlich beschrieben. Alle Angaben für die Durchmesser D_1 beziehen sich auf die kleinen Strukturen. Die durch die verschiedenen Methoden bestimmten Daten können direkt miteinander verglichen werden. Die Durchmesser D_2 beziehen sich auf die großen Nanokristalle der kristallinen Schichten bzw. auf die großen Strukturen der bei 1173 K ausgelagerten Probe.

		Strukturgrößen in der Ebene der Schicht					Strukturgrößen senkrecht zur Schicht ⁴⁶	
Methode:		ASAXS		TEM			XRD	
Temperatur	Phase	$D_{1,max}$ [nm]	d_{kor} [nm]	D_1 [nm]	$d_{1,kor}$ [nm]	D_2 [nm]	D_1 [nm]	D_2 [nm]
1073 K	amorph	1,9	2,7	1,5-2,0	3,0-4,0		1,5	
1123 K	amorph	1,9	2,9				1,7	
1173 K	kristallin (Ta ₅ N) /amorph	2,2	3,5	2,0		75-100	2,1	-
1223 K	kristallin Ta ₅ N / Ta ₅ Si ₃	2,5	5,2				2,0-3,0	16-20
1273 K	kristallin Ta ₅ N / Ta ₅ Si ₃	-	8,0 (Plateau ⁴⁷)	3,0-4,0		15	2,5-4,0	16-20

Tabelle 5: Vergleich der Teilchengrößen der ausgelagerten Ta-Si-N-Schichten, die durch ASAXS, TEM und XRD bestimmt worden sind.

Während die ASAXS- und TEM- Untersuchungen Aussagen über Strukturgrößen liefern, die parallel zum Substrat liegen, ergibt sich aus der Auswertung der Röntgendiffraktogramme mit der Scherrer-Formel eine Abschätzung der Kohärenzlängen bzw. der Korngrößen senkrecht

⁴⁶ Die angegebenen Werte für die amorphen Schichten sind Kohärenzlängen.

⁴⁷ Dieser Wert ist eine Abschätzung mit $2\pi/Q_{kor}$, wobei für Q_{kor} aus der Lage des Plateaus in der Streukurve bestimmt wird.

zum Substrat. Ein Vergleich der Meßergebnisse zeigt, daß die Abmessungen der Strukturen in beiden Richtungen gleich groß sind. Es handelt sich daher um Strukturen mit einer isotropen Ausdehnung. Die Nanokristalle lassen sich deshalb auch in guter Näherung als kugelförmige Teilchen beschreiben. Insgesamt stimmen die Größen der Strukturen, die durch die verschiedenen Untersuchungsmethoden bestimmt worden sind, im Rahmen der Meßgenauigkeit gut überein. Zu beachten ist dabei, daß bei TEM-Messungen immer deutlich kleinere Ausschnitte einer Probe untersucht werden während bei SAXS- und XRD-Messungen über einen größeren Probenbereich gemittelt wird. Ein Vorteil von Untersuchungen mit Transmissionselektronenmikroskopie ist, daß aus den TEM-Bildern direkte Aussagen über die Größe, Form und innere Struktur von Teilchen gemacht werden können. Bei Experimenten mit Kleinwinkelstreuung wird dagegen ein Modell benötigt, um aus den gemessenen Streukurven quantitative Angaben über die Struktur der Teilchen zu erhalten. Um richtige Modellannahmen zur Interpretation von SAXS-Messungen zu erhalten, sind ergänzende TEM-Untersuchungen hilfreich. Die Methode der Kleinwinkelstreuung hat den Vorteil, daß strukturelle Änderungen in einer Probe mit einer sehr großen Empfindlichkeit nachgewiesen werden können. Zur Untersuchung von Frühstadien von Entmischungsvorgängen ist diese Methode daher besonders gut geeignet.

4.4.5 Zeitabhängigkeit der Entmischung

Zur weiteren Analyse der Entmischungskinetik sind SAXS-Messungen an $\text{Ta}_{40}\text{Si}_{14}\text{N}_{46}$ -Schichten durchgeführt worden, die für unterschiedlich lange Zeiten bei einer festen Temperatur von 1073 K ausgelagert worden sind. Das gewählte Zeitfenster liegt dabei zwischen 20 und 600 Minuten. Eine Strukturanalyse mit Röntgenweitwinkelbeugung⁴⁸ hat gezeigt, daß die Schichten im Rahmen der Nachweisgrenze auch nach langen Auslagerungszeiten von 600 Minuten vollständig amorph sind. In Abbildung 4.29 sind vier Beispiele der durchgeführten SAXS-Messungen gezeigt, die an der Ta-L_{III}-Kante durchgeführt worden sind. In den Meßkurven sind wieder deutliche Korrelationsmaxima bei Q-Werten im Bereich von $0,22 \text{ \AA}^{-1}$ zu erkennen. Es ergibt sich bei allen Messungen eine systematische Tendenz für die Energieabhängigkeit: Je näher die Energie an der Absorptionskante liegt desto kleiner wird der Streuquerschnitt. Die blauen Kurven stellen die separierten Streukurven dar, die aus der Differenz der Streuquerschnitte bei den Energien E_1 und E_3 berechnet werden. Die separierten Streukurven zeigen wieder qualitativ den gleichen Verlauf wie die bei fester Energie gemess-

⁴⁸ Diese Messungen werden in der Arbeit nicht gezeigt.

senen Streukurven. Daher wird der Streukontrast durch chemische Inhomogenitäten im Tantalgehalt hervorgerufen. Daraus kann geschlossen werden, daß bei einer Temperatur von 1073 K ein Entmischungsprozeß abläuft, der zu Fluktuationen in der Tantalkonzentration führt. Außerdem können aus den separierten Streukurven die Bruchteile der ausgeschiedenen Volumina abgeschätzt werden [109]. Diese Abschätzung wäre ohne Separation der Streukurven nicht möglich.

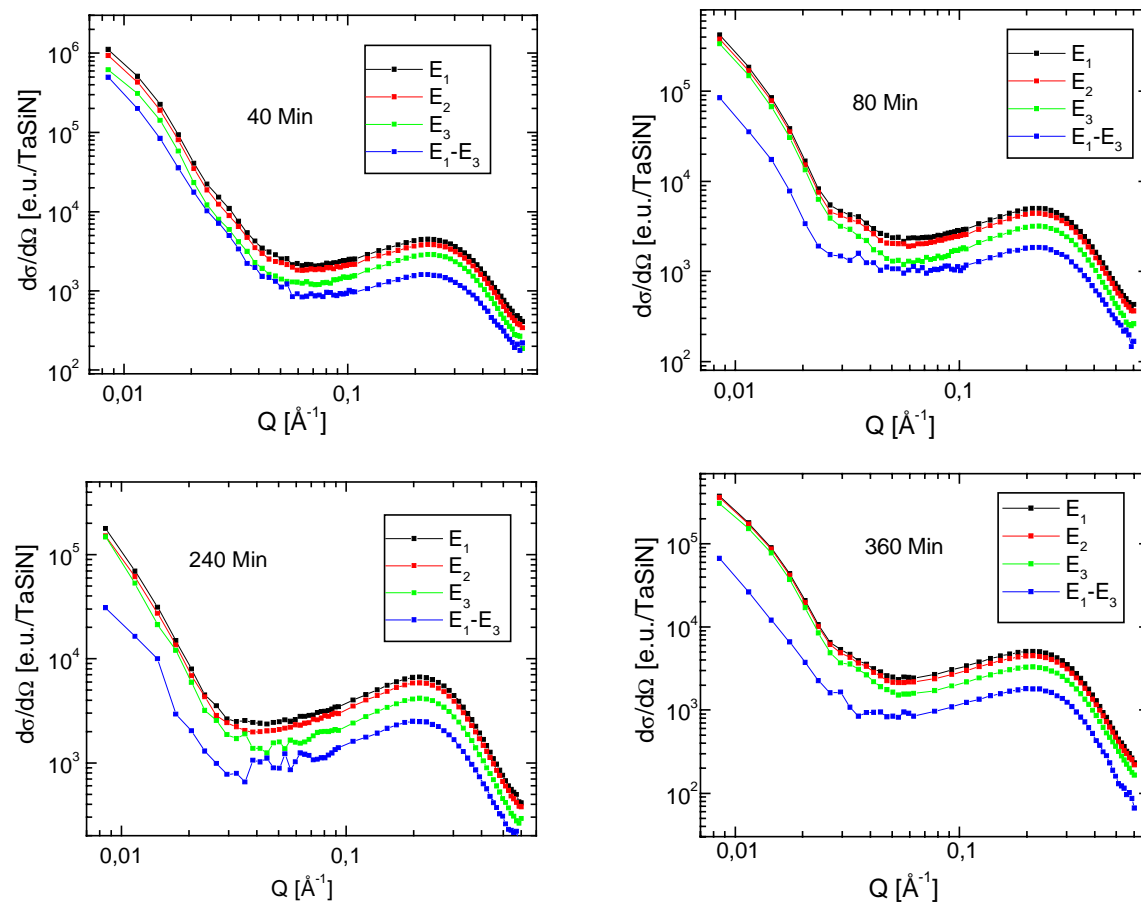


Abbildung 4.29: ASAXS-Messungen an $Ta_{40}Si_{14}N_{46}$ -Schichten, die bei 1073 K unterschiedlich lange ausgelagert worden sind. Die blauen Kurven stellen die separierten Streukurven dar.

Alle separierten Streukurven fallen nicht nur bei großen Q -Werten schnell ab, wie es nach dem Porod-Gesetz erwartet wird, sondern auch bei sehr kleinen Streuvektoren kann an die Messungen gut ein Q^{-4} -Gesetz angepaßt werden. Durch die Separation ist ausgeschlossen, daß Porositäten oder Oberflächenrauigkeiten diesen Verlauf verursachen. Daher kommen für die Deutung des Verlaufs bei kleinen Q -Werten nur chemische Inhomogenitäten in Frage, die größer als 80 nm sind. Die Kleinwinkelstreuung von solchen großen Partikeln liegt bei so kleinen Q -Werten, daß in dem Q -Intervall, das für das Experiment zugänglich ist, nur der Porod-Bereich dieser Teilchen liegt. Teilchen in dieser Größenordnung sind in den TEM-Untersuchungen nur an einer bei 1173 K ausgelagerten $Ta_{40}Si_{14}N_{46}$ -Schicht gefunden worden.

Möglicherweise ist in den anderen Proben der Kontrast im TEM zu gering, um die größeren Strukturen nachzuweisen. Die beschriebene Separation der Streukurven ist für alle Proben durchgeführt worden. In Abbildung 4.30 sind die separierten Streukurven der unterschiedlich lange ausgelagerten $\text{Ta}_{40}\text{Si}_{14}\text{N}_{46}$ -Schichten zusammengefaßt. Die Streukurve der für 20 Minuten ausgelagerten Schicht weist ein deutlich schwächeres Korrelationsmaximum auf als die Streukurven der für längere Zeiten ausgelagerten Proben. Die Erwartung, daß die Streuquerschnitte der Proben systematisch mit der Auslagerungszeit zunehmen, ist bei diesen Messungen nicht erfüllt. Für kurze Auslagerungszeiten zwischen 20 und 100 Minuten ist diese Tendenz noch halbwegs erfüllt, wenn die Messung der 30 Minuten lang ausgelagerten Probe außer acht gelassen wird. Für längere Auslagerungszeiten sind stärkere Schwankungen in den Streuquerschnitten vorhanden.

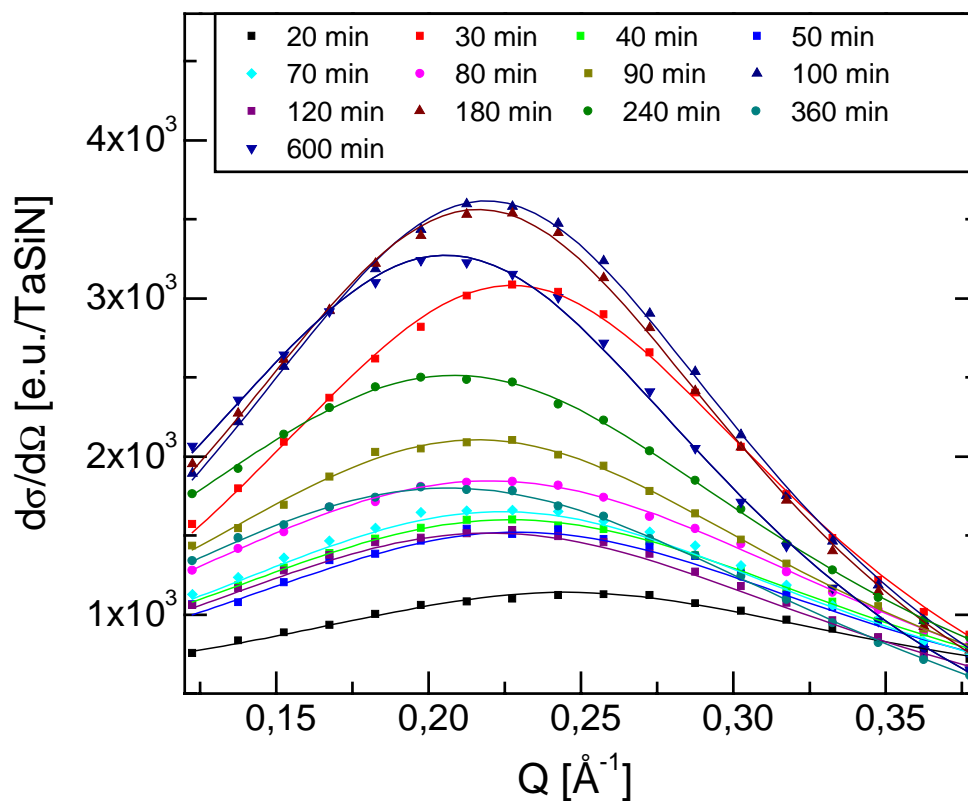


Abbildung 4.30: Separierte Streukurven von $\text{Ta}_{40}\text{Si}_{14}\text{N}_{46}$ -Schichten, die bei 1073 K für eine Zeitdauer von 20 min bis 600 min ausgelagert worden sind.

Durch die statistischen Fehler der Streuexperimente können diese Abweichungen nicht erklärt werden, weil diese deutlich geringer als die beobachteten Schwankungen sind. Veränderungen der Strahlintensität des Synchrotrons werden durch Referenzmessungen mit glassy carbons korrigiert. Mit dieser Korrektur liegt der relative Fehler für die Bestimmung der absoluten Strahlintensität unter 10%. Denkbar wäre auch, daß die Proben im Ausgangszustand unterschiedliche Strukturen haben. Die $\text{Ta}_{40}\text{Si}_{14}\text{N}_{46}$ -Schichten wurden bei der Herstel-

lung auf Siliziumwafern mit einem Durchmesser von 2 Zoll deponiert. Abweichungen in der Schichtdicke oder Zusammensetzung in der Mitte des Wafers im Vergleich zum Randbereich sollten sehr gering sein. Vor der Auslagerung der Proben ist das Temperaturprofil des verwendeten Ofens sehr genau ausgemessen worden. Daher können nur geringe Abweichungen zwischen den Auslagerungstemperaturen der einzelnen Proben aufgetreten sein.

Eine deutlich bessere Systematik kann für die Lage der Korrelationsmaxima festgestellt werden, die sich mit zunehmender Auslagerungszeit zu kleineren Q-Werten verschieben. Aus den Werten Q_{\max} , bei denen der Streuquerschnitt ein lokales Maximum aufweist, kann die Korrelationslänge aus der reziproken Größe $2\pi/Q_{\max}$ abgeschätzt werden. Diese Größe ist in Abbildung 4.31 in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit aufgetragen. Es ergibt sich, daß der Korrelationsabstand nur sehr langsam mit der Zeit zunimmt. Für den Verlauf Korrelationsabstandes λ als Funktion der Zeit kann ein Zeitgesetz der Form $\lambda \sim t^\alpha$ angepaßt werden. In der doppelt logarithmischen Auftragung ergibt sich bei dieser Anpassung aus der Steigung der Geraden ein sehr kleiner Wachstumsexponent von $\alpha \approx 0,05$.

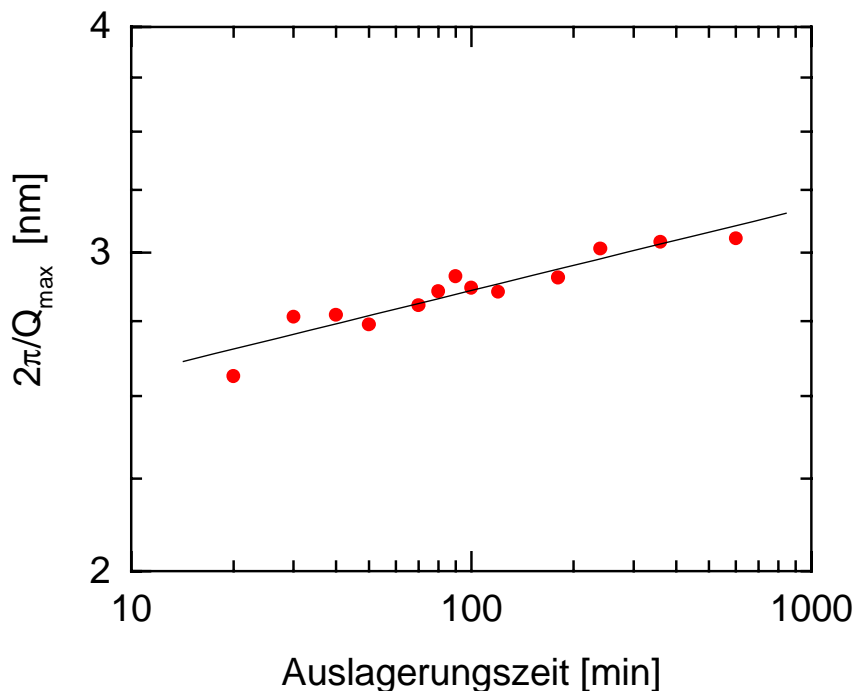


Abbildung 4.31: Doppelt logarithmische Auftragung des Korrelationsabstands $2\pi/Q_{\max}$ in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit.

4.4.6 Kleinwinkelneutronenstreuung

Die Modelle zur Analyse von Experimenten mit Kleinwinkelneutronenstreuung sind sehr ähnlich zu denen für die Kleinwinkelröntgenstreuung, wie z.B. das 2-Phasenmodell in Ab-

schnitt 4.4.1. Unterschiedlich ist nur die Wechselwirkung mit der Materie. Während die Röntgenkleinwinkelstreuung an den Elektronenhüllen der Atome abläuft, findet der Streuprozess bei Neutronen über eine Wechselwirkung mit den Atomkernen statt. Die Streulängen der Atomkerne unterscheiden sich gewöhnlich sogar für verschiedene Isotope und variieren unsystematisch mit der Ordnungszahl. Die Messungen mit Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS) werden an Stapeln von dünnen $\text{Ta}_{40}\text{Si}_{14}\text{N}_{46}$ -Schichten durchgeführt. Dazu werden 750 nm dicken Schichten auf beiden Seiten eines 50 μm dicken Si(100)-Substrats gesputtert. Es werden 4 Schichtstapel verwendet, um ein hinreichend großes Probenvolumen für die Neutronenstreuung zu erhalten. Alle experimentellen Details zur verwendeten Apparatur für die Neutronenstreuung werden in [110] ausführlich beschrieben. In Abbildung 4.32 sind SANS-Messungen an kristallinen Ta-Si-N-Schichten gezeigt, die bei Temperaturen von 1223 K und 1273 K eine Stunde lang ausgelagert worden sind.

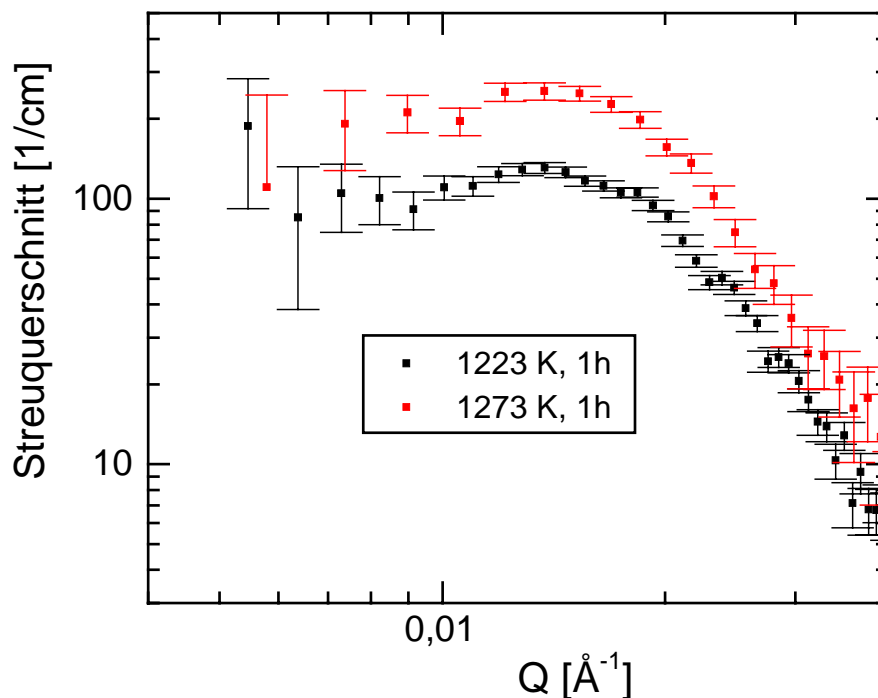


Abbildung 4.32: SANS-Messungen an Stapeln von $\text{Ta}_{40}\text{Si}_{14}\text{N}_{46}$ -Schichten. Eine Probe besteht aus 4 beidseitig beschichteten Siliziumwafern. Die Siliziumwafer sind 50 μm dick und die Schichtdicken betragen 750 nm auf jeder Seite. Die Proben sind bei 1223 K und 1273 K ausgelagert worden.

Untersuchungen der Kleinwinkelneutronenstreuung von Schichtstapeln, die bei niedrigeren Temperaturen zwischen 1073 K und 1173 K für 1 Stunde ausgelagert worden sind, weisen einen sehr schwachen Streukontrast mit schlechter Statistik auf. Für die SANS-Experimente an diesen Proben reicht das Probenvolumen bzw. der Streukontrast nicht aus, um signifikante Aussagen machen zu können. In den Messungen der kristallinen Proben ist jeweils ein Kor-

relationsmaximum zu erkennen, daß bei einem Q-Wert von $0,15 \text{ \AA}^{-1}$ liegt. Die Lage der Korrelationsmaxima stimmt gut mit den aus SAXS-Messungen bestimmten Werten in Abbildung 4.24 überein.

4.5 Diskussion der Untersuchungen an den Ta-Si-N-Schichten

Die Untersuchungen mit anomaler Kleinwinkelstreuung ergeben, daß amorphe $\text{Ta}_{40}\text{Si}_{14}\text{N}_{46}$ -Schichten nach Auslagerung bei einer Temperatur von 1073 K chemische Inhomogenitäten enthalten. Durch die Untersuchungen mit Transmissionselektronenmikroskopie und Röntgenweitwinkelbeugung ist nachgewiesen worden, daß sich in den Schichten keine kristallinen Anteile befinden. Daraus läßt sich folgern, daß die chemischen Inhomogenitäten durch eine Entmischung der amorphen Phase verursacht werden. Für die in den TEM-Bildern in Abbildung 4.8 und Abbildung 4.9 beobachteten Strukturen läßt sich ein ähnlich großer Korrelationsabstand abschätzen, wie für die entsprechende ASAXS-Messung (siehe Tabelle 5). Daher kann angenommen werden, daß der Kontrast in den TEM-Bildern von den chemisch entmischten Bereichen hervorgerufen wird. Aus den ASAXS-Messungen kann das Vorzeichen für den Streukontrast nicht bestimmt werden, weil dieser entsprechend Gleichung 4.3 quadratisch in den Streuquerschnitt eingeht. Aufgrund der ASAXS-Messungen an der Ta-L_{III}-Kante kann zunächst nur die Aussage getroffen werden, daß sich der Tantalgehalt der ausgeschiedenen Teilchen vom Anteil der amorphen Matrix unterscheidet.

Ein Modellansatz zur Beschreibung der Entmischung wird in diesem Abschnitt erläutert. Es wird vorgeschlagen, daß die Entmischung vorwiegend über eine Diffusion von Silizium-Atomen abläuft. Für eine Silizium-Diffusion sprechen folgende Gründe. In den Bereichen, aus denen die Siliziumatome herausdiffundieren, steigt die Teilchendichte der Tantalatome, während sie in den Gebieten, wo Silizium angereichert wird, abnimmt. Daher kann mit diesem Modellansatz der Streukontrast in den ASAXS-Messungen qualitativ erklärt werden. Für diesen Diffusionsprozeß spricht außerdem, daß die kleinen Siliziumatome deutlich beweglicher als die großen Tantalatome sein sollten. Ein weiteres Argument für die Silizium-Diffusion ist, daß sich bei der Nanokristallisation, die der Entmischung bei Temperaturen oberhalb von 1173 K nachfolgt, eine Ta-N-Phase bildet. Die Bildung der Ta-N-Phase wird in den Bereichen begünstigt, in denen der Siliziumgehalt bei der Entmischung abnimmt. Das zur Bildung der Ta-N-Phase benötigte stöchiometrische Verhältnis liegt nah an dem Verhältnis der Tantal- und Stickstoffanteile der amorphen $\text{Ta}_{40}\text{Si}_{14}\text{N}_{46}$ -Schicht. Daher kann sich diese Phase beim Herausdiffundieren von Silizium leicht bilden. Ein weiteres Argument für den

vorgeschlagenen Entmischungsprozeß stammt aus TEM-Untersuchungen von Lee [18]. Bei den Untersuchungen an $\text{Si}/\text{Ta}_{39}\text{Si}_9\text{N}_{52}(30\text{nm})/\text{Cu}(100\text{nm})$ –Strukturen, die bei 1023 K und 1048 K ausgelagert worden sind, wird beobachtet, daß sich an der Grenzfläche zwischen der Diffusionsbarriere und der Kupferschicht eine Cu_3Si -Phase gebildet hat. Die Bildung dieser Phase wird durch ein Herausdiffundieren von Silizium aus der Diffusionsbarriere gedeutet. Die in dieser Arbeit gezeigten ASAXS-Untersuchungen bestätigen diese Annahme für Schichten mit einer ähnlichen Zusammensetzung. Daher ist auch für die amorphen $\text{Ta}_{39}\text{Si}_9\text{N}_{52}$ -Schichten eine Entmischung bei Temperaturen im Bereich von 1023 K zu erwarten, bei der Silizium ausgeschieden wird. Das herausdiffundierende Silizium reagiert dann an der Grenzfläche zur Kupfer-Schicht und es bildet sich Cu_3Si . Der Modellansatz soll allerdings nicht ausschließen, daß auch andere Mechanismen, wie z.B. eine Stickstoff-Diffusion, für den Entmischungsprozeß eine Rolle spielen. Der Entmischungsprozeß in den amorphen $\text{Ta}_{40}\text{Si}_{14}\text{N}_{46}$ -Schichten, der bei Temperaturen von 1073 K und 1123 K beobachtet wird, kann über Keimbildung und Wachstum oder auch über eine spinodale Entmischung ablaufen. Im folgenden wird kurz erläutert, wie ein spinodaler Entmischungsprozeß ablaufen könnte und wie durch diesen die Meßresultate gedeutet werden könnten. In Abbildung 4.33 ist schematisch ein Schnitt der freien Energie aus dem ternären Zustandsdiagramm von Ta-Si-N abgebildet.

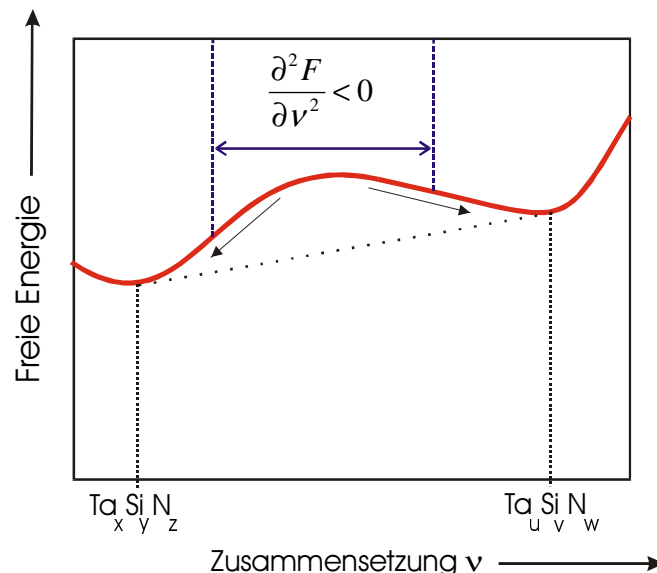


Abbildung 4.33: Schematische Darstellung eines Schnitts der freien Energiekurve aus dem ternären Zustandsdiagramm von Ta-Si-N im Bereich einer Mischungslücke. Der Bereich der Spinodalen ist im oberen Teil des Bildes markiert.

Es wird vorausgesetzt, daß eine Mischungslücke vorhanden ist und daß bei gegebener Temperatur die anfängliche Zusammensetzung der Schicht innerhalb der Spinodalen der Mischungslücke liegt. Bei der spinodalen Entmischung kommt es zur Bildung zweier amorpher

Phasen $Ta_xSi_yN_z$ und $Ta_uSi_vN_w$. Aufgrund der Meßresultate können die Zusammensetzungen der beiden Phasen nicht genau angegeben werden. Es kann nur die Aussage getroffen werden, daß die Tantalkonzentrationen der Phasen unterschiedlich sind. Nach der linearen Theorie von Cahn und Hilliard zur spinodalen Entmischung wird ein linearer Zusammenhang zwischen $1/\lambda^2$ und der Temperatur T erwartet, wobei durch λ die Wellenlänge der Konzentrationfluktuationen angegeben wird [111]. Mit der Annahme, daß die durch die ASAXS-Messungen bestimmten Korrelationsabstände d_{kor} einer für die spinodale Entmischung charakteristischen Wellenlänge λ entsprechen, ist eine Auftragung von $1/\lambda^2$ gegen die Auslagerungstemperatur möglich, die in Abbildung 4.34 gezeigt wird.

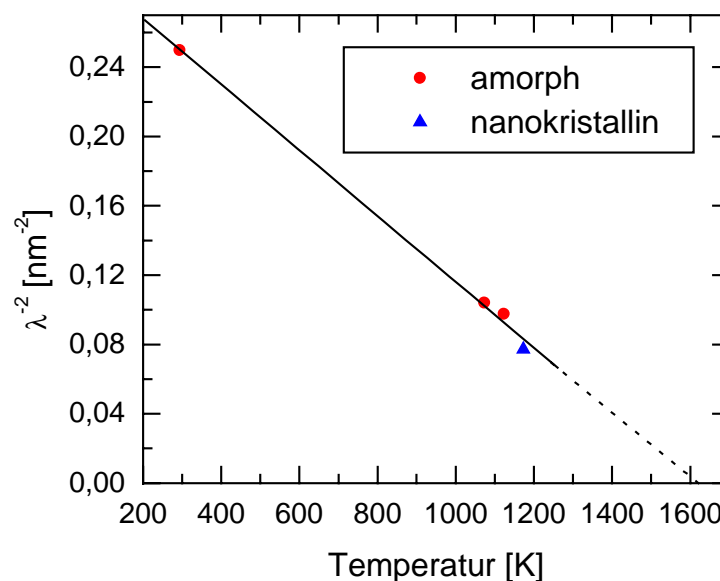


Abbildung 4.34: Auftragung des reziproken Quadrats der Wellenlänge⁴⁹ gegen die Auslagerungstemperatur. Als Wellenlänge λ wird dazu der Korrelationsabstand d_{kor} benutzt, der aus den ASAXS-Messungen bestimmt worden ist.

Durch die in der Darstellung eingetragene Gerade wird ein linearer Verlauf angedeutet, der nach der Cahn-Hilliard-Theorie zu erwarten wäre. Um sichere Aussagen über die Temperaturabhängigkeit von $1/\lambda^2$ zu erhalten, müssen allerdings noch weitere Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen erfolgen. Untersuchungen am massiven Glas Vitreloy1 haben den von der Cahn-Hilliard-Theorie beschriebenen Verlauf bestätigt [112]. Für die Zeitabhängigkeit der Entmischung wäre nach Cahn und Hilliard eine kontinuierliche Zunahme des Streuquerschnitts mit zunehmender Auslagerungszeit zu erwarten. Dieser Verlauf konnte durch die in Abbildung 4.30 gezeigten Untersuchungen zur Zeitabhängigkeit der Entmischung nicht bestätigt werden. Es kann anhand der vorliegenden Resultate nicht geklärt werden, wo-

⁴⁹ Zu beachten ist bei dieser Darstellung, daß die zeitliche Verschiebung des Korrelationsmaximums nicht berücksichtigt worden ist. Bei 1073 K ändert sich $1/\lambda^2$ zwischen Auslagerungszeiten von 20 und 60 Minuten um $0,012 \text{ nm}^{-2}$.

durch die fluktuierenden Streuquerschnitte entstehen. Eine genauere Überprüfung der Zeitabhängigkeit der Entmischung könnte mit einem in-situ-Experimente erfolgen, bei dem alle Messungen an einer Probe durchgeführt werden. Die Probe müßte dabei in der Meßapparatur für die Kleinwinkelstreuung auf Temperaturen von 1073 K geheizt werden können. Solche Experimente ließen sich mit einer Strahlungsheizung oder mit der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Direktstrom-Heizung realisieren. Ein Vorteil dieser Experimente wäre, daß an derselben Probe die zeitliche Änderung des Streuquerschnitts gemessen werden könnte. Außerdem könnte die Entmischung auch bei sehr kurzen Auslagerungszeiten untersucht werden.

Nach der linearen Theorie von Cahn und Hilliard ist die Wellenlänge der Konzentrationsfluktuationen zeitunabhängig. Daher wäre bei einem Experiment mit Kleinwinkelstreuung keine Verschiebung des Korrelationsmaximums mit zunehmender Auslagerungszeit zu erwarten. Eine Verschiebung des Korrelationsmaximums zu kleineren Q -Werten mit zunehmender Zeit wird dagegen in [113] vorgeschlagen. Diese Tendenz konnte für die zeitliche Entmischung der amorphen Ta-Si-N-Schichten nachgewiesen werden. Nach Abbildung 4.31 ergibt sich für das Zeitgesetz ein sehr kleiner Exponent von 0,05. Für eine spinodale Entmischung werden nach [113] kleine Exponenten von 0,21 für die zeitliche Verschiebung des Korrelationsmaximum erwartet.

Die ASAXS-Messungen haben gezeigt, daß amorphe $Ta_{40}Si_{14}N_{46}$ -Schichten bereits nach der Herstellung chemische Inhomogenitäten aufweisen. Möglicherweise kommt es bei der Deposition der Schichten bereits zu einer Entmischung. Bei dieser Entmischung würden einerseits Konzentrationsfluktuationen mit Wellenlängen in der Größenordnung von 2 nm entstehen. Andererseits wäre denkbar, daß sich bei der Entmischung zusätzlich langwellige Fluktuationen bilden. Die Wellenlängen dieser Strukturen wären so groß, daß von diesen in den Streukurven nur der Porod-Bereich zu sehen wäre. Durch diesen Ansatz könnte der Verlauf der Streukurve von der Ausgangsprobe in der Weise gedeutet werden, daß das Q^{-4} -Gesetz bei kleinen Q -Werten von den großen Strukturen und das leichte Korrelationsmaximum bei großen Q -Werten von den kleinen quasiperiodischen Inhomogenitäten hervorgerufen wird. In einem theoretischen Modell von Atzmon wird eine Phasenseparation diskutiert, die beim Wachstum dünner Schichten auftritt [114]. Nach diesem Modell läuft die Phasenseparation über eine spinodale Entmischung ab, bei der analog wie bei der spinodalen Entmischung für massive Materialien Konzentrationsfluktuationen mit einer bevorzugten Wellenlänge entstehen. Neben dieser Struktur können an der Oberfläche der Schicht aber auch andere mit größeren Wellenlängen entstehen. Beim Wachstum der amorphen $Ta_{40}Si_{14}N_{46}$ -Schichten könnte ein

ähnlicher Entmischungsprozeß ablaufen, wie er in dem Modell beschrieben wird. Allerdings kann aufgrund vorliegender Experimente nicht entschieden werden, ob bei der Herstellung der Schichten ein Entmischungsvorgang auftritt, der über eine spinodale Entmischung abläuft. Nach diesem Ansatz könnten die großen runden Objekte in der bei 1173 K ausgelagerten $\text{Ta}_{40}\text{Si}_{14}\text{N}_{46}$ -Schicht, die in dem STEM-Bild in Abbildung 4.14 gezeigt werden, schon seit der Herstellung vorhanden sein. Für die Strukturbildung können beim Wachstum von amorphen Schichten allerdings auch andere Mechanismen eine Rolle spielen, die in [66] diskutiert werden. Zum Beispiel werden an der Oberfläche von binären amorphen $\text{Cu}_x\text{Ti}_{1-x}$ -Schichten hügelartige Strukturen in einer ähnlichen Größenordnung wie bei der TEM-Aufnahme der $\text{Ta}_{40}\text{Si}_{14}\text{N}_{46}$ -Schicht beobachtet [44], [115]. Gegen eine Strukturbildung während des Wachstums der $\text{Ta}_{40}\text{Si}_{14}\text{N}_{46}$ -Schichten spricht aber, daß solche Strukturen in den TEM-Bildern von Schichten, die bei 1073 K und 1273 K ausgelagert worden sind, nicht beobachtet werden. Eine andere Deutung für die Bildung der großen Strukturen wäre, daß im Zustandsdiagramm eine zweite Mischungslücke existiert. Falls die amorphe Ta-Si-N-Legierung innerhalb der zugehörigen Spinodalen läge und dabei die Temperatur von 1173 K nah unterhalb der kritischen Temperatur läge, könnten sich langwellige Strukturen bilden. Bei höheren Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur T_c würde dieser Entmischungsprozeß nicht mehr stattfinden.

Die bei 1273 K ausgelagerte Schicht enthält Körner mit einem deutlich kleineren Durchmesser als die Strukturen bei 1173 K. Es bilden sich eine kubische TaN- und eine hexagonale Ta_5Si_3 -Phase. Die Bildung dieser Phasen ist nach dem ternären Gleichgewichtsphasendiagramm, das in Abbildung 4.35 dargestellt ist, nicht zu erwarten. In dem Phasendiagramm ist die Zusammensetzung $\text{Ta}_{40}\text{Si}_{14}\text{N}_{46}$ durch einen Punkt gekennzeichnet. Eine im Vergleich zu massiven Proben anders ablaufende Phasenbildung bei der Kristallisation ist in dünnen Schichten nicht ungewöhnlich. Während für massive Proben gewöhnlich eine hexagonale TaN-Phase gefunden wird, kann bei dünnen TaN-Schichten die Bildung einer kubischen Phase beobachtet werden [116]. Vermutlich findet vor der Kristallisation der Schicht eine Entmischung statt, bei der sich zunächst zwei verschiedene amorphe Phasen bilden. Die Phasenseparation könnte über eine spinodale Entmischung, wie sie in Abbildung 4.33 skizziert ist, ablaufen. Aus den beiden amorphen Phasen würden dann die beobachteten nanokristallinen Phasen entstehen. Mit diesem Ansatz könnten auch die Abweichungen zum Gleichgewichtsphasendiagramm erklärt werden.

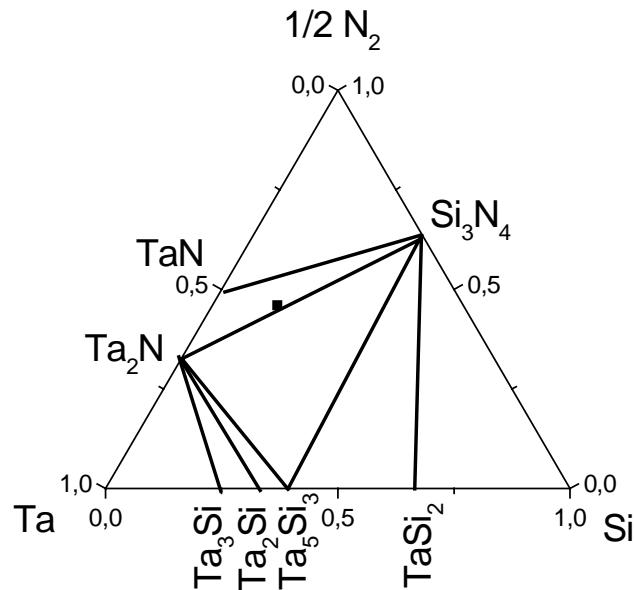


Abbildung 4.35: Schematisches ternäres Phasendiagramm von Ta-Si-N bei 1273 K (Nach [100]).

Aus der in Abbildung 3.22 gezeigten Messung der Spannungsrelaxation von einer amorphen $\text{Ta}_{41}\text{Si}_{11}\text{N}_{48}$ -Schicht geht hervor, daß ab einer Temperatur von etwa 1050 K deutlich stärkere Druckspannungen in der Schicht erzeugt werden, als aufgrund von thermischen Spannungen zu erwarten wäre. Der Bereich, ab dem die Spannungskurve abknickt, ist durch die Beschriftung „(E)“ gekennzeichnet. Diese Spannungsänderung liegt im gleichen Temperaturbereich, in dem die Entmischung in den Schichten nachgewiesen wird. Daher ist die Schlußfolgerung sinnvoll, daß die Spannungsänderungen in der Schicht durch eine Entmischung verursacht werden, die ab einer Temperatur von 1050 K einsetzt. Die zusätzlichen Druckspannungen werden dadurch erzeugt, daß sich unmittelbar bei der Entmischung das spezifische Volumen der Schicht vergrößert. Durch den angenommenen Entmischungsprozeß, bei dem die Siliziumatome aus der amorphen Matrix herausdiffundieren, kann die beobachtete Volumenzunahme erklärt werden. Während die Siliziumatome schnell aus der Matrix diffundieren, sind die Tantalatome deutlich unbeweglicher. Dabei kommt hinzu, daß die Tantalatome eine starke Bindung mit den Stickstoffatomen eingehen. In den Gebieten, wo die Siliziumatome hineindiffundieren, entstehen kompressive Spannungen. Die kompressiven Spannungen werden nicht vollständig durch eine Relaxation in den Bereichen ausgeglichen, die im Siliziumgehalt verarmt sind, weil der Relaxationsvorgang in dem starren Tantalgitter deutlich langsamer abläuft. Für die Deutung der in der Spannungsmessung beobachteten Relaxationsvorgänge (R1) und (R2), die bei niedrigeren Temperaturen auftreten, gibt es mehrere Möglichkeiten. Ein möglicher irreversibler Relaxationsprozeß ist das Ausheilen von Überschußvolumen, das be-

reits im Zusammenhang mit der Spannungsrelaxation in amorphen Zr-Al-Ni-Cu-Schichten worden ist. Für die amorphen Ta-Si-N-Schichten ist zu erwarten, daß diese nach der Herstellung einen Anteil von Überschußvolumen enthalten, der beim Heizen der Probe abgebaut wird. Die Temperatur, ab der der Relaxationsprozeß R_1 einsetzt, liegt in einer ähnlichen Größenordnung wie die Temperatur für den Beginn der Relaxation in den amorphen Zr-Al-Ni-Cu-Schichten. Daher kommt für den Relaxationsprozeß R_1 ein Ausheilen von Überschußvolumen in Frage. Dann müßte das Überschußvolumen bis zu einer Temperatur von 510 K vollständig abgebaut sein. Denkbar wäre, daß die thermische Aktivierungsenergie erst ab einer Temperatur von 600 K ausreicht, um weiteres Überschußvolumen im Bereich (R2) auszuheilen. Es erscheint aber plausibler, daß ein anderer Mechanismus zur Spannungsrelaxation im Bereich (R2) führt. Ein möglicher Mechanismus wäre ein inhomogener Fließprozeß, der erst ab einer Temperatur von 600 K schnell genug wird, um im Experiment beobachtet zu werden. Beim inhomogenen Fließen ist die plastische Dehnung in wenigen dünnen Scherbändern lokalisiert [92]. Aus der Literatur sind für die amorphen Ta-Si-N-Schichten keine Daten für die Glasübergangstemperaturen bekannt. Für die ternären amorphen Legierungen ist zu erwarten, daß die jeweilige Glasübergangstemperatur nah an der Kristallisationstemperatur liegt. Für amorphe $Ta_{40}Si_{14}N_{46}$ -Schichten liegt die Kristallisationstemperatur bei 1223 K. Im Bereich der Relaxation (R2) liegen die Temperaturen der dünnen Schicht daher deutlich unterhalb der Glastemperatur. Daher ist kein homogenes sondern ein inhomogenes Fließen zu erwarten. Eine Deutung von Spannungsrelaxationen in amorphen Ta-Cr-Schichten durch inhomogenes Fließen wird auch in [117] diskutiert. Neben der topologischen Nahordnung kann auch die chemische Nahordnung mit zunehmender Temperatur verändert sein. Falls sich mit der chemischen Nahordnung das spezifische Volumen der Schicht ändert, wirkt sich dieser Vorgang auch auf die mechanischen Spannungen aus. Mit der Methode zur Messung mechanischer Spannungen können Volumenänderungen mit hoher Empfindlichkeit nachgewiesen werden.

5 Zusammenfassung

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wird über Messungen von Relaxations- und Kristallisationseigenschaften dünner amorpher Zr-Al-Ni-Cu-Schichten mit der Methode der Messung mechanischer Spannungen berichtet. Es wird zunächst der Aufbau einer neuen Präparationsanlage zur Herstellung von dünnen Multikomponentenschichten beschrieben. Die Präparation der dünnen Schichten erfolgt durch Magnetronspütern von Legierungstargets. Die Anlage ermöglicht eine Zerstäubung von Targets in einem Plasma, das in reinem Argongas oder in einem Gasgemisch aus Argon und einem reaktiven Gas gezündet wird. Anschließend folgt eine Beschreibung über die Konstruktion einer Meßapparatur, mit der in-situ mechanische Spannungen in dünnen Schichten während des Wachstums gemessen werden können. Direkt nach der Herstellung der Schicht kann mit dieser Apparatur die Spannungsentwicklung als Funktion der Temperatur gemessen werden. Durch Strukturanalysen mit Röntgenweitwinkelbeugung und RBS-Analysen wird gezeigt, daß durch Magnetronspütern von Zr-Al-Ni-Cu-Legierungstargets vollständig amorphe Schichten hergestellt werden können, deren Zusammensetzung nah an der des Targets liegt. Die RBS-Analysen belegen, daß sich die Zusammensetzungen der Schichten auch nach langen Depositionszeiten nicht verändern.

Messungen der intrinsischen Spannungen beim Wachstum von amorphen $\text{Zr}_{52}\text{Al}_8\text{Ni}_{15}\text{Cu}_{25}$ - und $\text{Zr}_{63}\text{Al}_5\text{Ni}_{14}\text{Cu}_{18}$ -Schichten auf Si(100) ergeben, daß diese bei niedrigen Argondrücken unter konstanten momentanen Druckspannungen von $-0,18$ GPa bzw. $-0,19$ GPa aufwachsen. Diese Druckspannungen werden durch das „Atomic Peening - Modell“ gedeutet. Für eine Deutung mit diesem Modell spricht neben dem Ergebnis, daß die Schichten auch bis zu hohen Schichtdicken unter Druckspannungen aufwachsen, die Tatsache, daß bei hohen Argondrücken ein Wechsel von Druck- zu Zugspannungen erfolgt. Neben dem „Atomic Peening - Modell“ werden andere Modelle für Druck- und Zugspannungen erläutert und im Zusammenhang mit den Messungen diskutiert.

Aus der Messung thermischer Spannungen beim Abkühlen einer amorphen $\text{Zr}_{63}\text{Al}_5\text{Ni}_{14}\text{Cu}_{18}$ -Schicht wird der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient und dessen Temperaturabhängigkeit in linearer Näherung bestimmt. Bei dem Auswerteverfahren werden die Temperaturabhängigkeiten vom Ausdehnungskoeffizienten und vom Biaxialmodul des Substrats berücksichtigt. Es ergibt sich für eine 500 nm dicke amorphe Schicht ein Ausdehnungskoeffizient, der gut mit dem über die Volumenanteile gemittelten Ausdehnungskoeffizienten für eine massive Probe übereinstimmt. Es werden Untersuchungen der mechanischen Spannun-

gen in amorphen $\text{Zr}_{52}\text{Al}_8\text{Ni}_{15}\text{Cu}_{25}$ - und $\text{Zr}_{63}\text{Al}_5\text{Ni}_{14}\text{Cu}_{18}$ -Schichten vorgestellt, die während Heizprozessen bei Heizraten von 20 K/min gemessen werden. Aus der jeweiligen Messung der mechanischen Spannungen ergibt sich, daß abhängig von der Temperatur unterschiedliche strukturelle Änderungen in der Schicht auftreten. Zur Deutung der beobachteten Relaxationsprozesse wird für jede Messung der Verlauf der mechanischen Spannungen als Funktion der Temperatur in verschiedene Bereiche unterteilt. Allen Prozessen zur Spannungsrelaxation sind zusätzlich immer thermische Spannungen überlagert. Ab Temperaturen von 343 K treten in den Messungen irreversible Spannungsrelaxationen auf, die zu einem Abbau von Druckspannungen führen. Bis zum Erreichen des Glasübergangs sind die irreversiblen Spannungsrelaxationen fast vollständig abgeschlossen. Im Bereich des Glasübergangs wird eine schnelle Abnahme der Druckspannungen beobachtet. In den amorphen $\text{Zr}_{63}\text{Al}_5\text{Ni}_{14}\text{Cu}_{18}$ -Schichten sind die Spannungen beim Erreichen der unterkühlten Schmelze großenteils abgebaut. Aus diesen Resultaten folgt, daß die Methode zur Messung der mechanischen Spannungen die Möglichkeit bietet, Untersuchungen des Glasübergangs in dünnen amorphen Schichten durchzuführen. Im Bereich der unterkühlten Schmelze werden aufgrund der thermischer Ausdehnung Druckspannungen beobachtet. Um genauere Aussagen über den Glasübergang, den Bereich der unterkühlten Schmelze und die Kristallisation der dünnen Multikomponentenschichten zu ermöglichen, werden die Spannungsmessungen mit DSC-Messungen verglichen, die an den Sputterschichten durchgeführt worden sind. Für die beiden untersuchten Zusammensetzungen ergeben sich gute Korrelationen zwischen den Spannungs- und DSC-Messungen. Bei den Spannungs- und DSC-Messungen an amorphen $\text{Zr}_{63}\text{Al}_5\text{Ni}_{14}\text{Cu}_{18}$ -Schichten ist eine besonders gute Übereinstimmung zwischen den Anfangs- und Endtemperaturen für den Glasübergang und für die Kristallisation festzustellen.

Eine Diskussion der beobachteten Spannungsrelaxationen erfolgt im Rahmen der „Freie-Volumen-Theorie“ von Cohen und Turnbull. Dabei wird Bezug auf eine Arbeit von van den Beukel genommen, in der der Verlauf des reduzierten freien Volumens des Glases für das Abschrecken und das nachfolgende Aufheizen beschrieben wird. Mit diesem Modell können die beobachteten irreversiblen Spannungsrelaxationen unterhalb T_g durch ein Abbauen von Überschußvolumen gedeutet werden. Das Überschußvolumen ist zuvor bei der Probenpräparation durch schnelles Abschrecken eingefroren worden. Dagegen kann die beim Glasübergang beobachtete Abnahme der Druckspannungen nicht durch den Verlauf des reduzierten freien Volumens verstanden werden. Es wird daher ein Fließprozeß vorgeschlagen, der zu der starken Abnahme der Druckspannungen beim Glasübergang führt.

Ein besonderes Verhalten zeigen die Multikomponentengläser bei der Kristallisation. Unmittelbar bei der Kristallisation können nur geringe Änderungen im Verlauf der Spannungskurve beobachtet werden. Es treten sogar etwas stärkere Druckspannungen als vor der Kristallisation auf. Durch einen direkten Vergleich der Spannungsrelaxationen einer amorphen Schicht mit den Relaxationen einer kristallisierten Schicht ergibt sich, daß beim Abkühlen die Zugspannungen in der kristallinen Schicht deutlich größer als die Zugspannungen in der amorphen Schicht sind. Die größeren Zugspannungen in der kristallinen Schicht sind zu erwarten, weil diese eine höhere Dichte besitzt. Aus der Messung wird eine relative Volumenänderung von -0,2 % für die Relaxation einer amorphen $\text{Zr}_{63}\text{Al}_5\text{Ni}_{14}\text{Cu}_{18}$ -Schicht und ein Wert von -0,3 % für eine Relaxation und nachfolgende Kristallisation der Schicht berechnet. Die berechneten Werte stimmen gut mit Literaturangaben für massive Multikomponentengläser überein. Durch die hohe Packungsdichte der Multikomponentengläser kann begründet werden, warum die relativen Volumenänderungen sehr klein sind. Die unterschiedlichen Resultate für die Spannungsmessungen an amorphen Zr-Al-Ni-Cu-Schichten im Vergleich zu früheren Messungen von v. Hülsen an binären amorphen Cu-Ti-Schichten können dadurch gedeutet werden, daß die Volumenänderungen bei der Kristallisation in konventionellen Gläsern größer als in Multikomponentengläsern sind.

Im folgenden Kapitel wird basierend auf einer Arbeit von Witvrouw und Spaepen beschrieben, wie durch Messungen von isothermen Spannungsrelaxationen Viskositäten von einer amorphen Schicht bestimmt werden können. Mit der Meßapparatur können Spannungsrelaxationen in einer amorphen $\text{Zr}_{63}\text{Al}_5\text{Ni}_{14}\text{Cu}_{18}$ -Schicht aufgelöst werden. Die gezeigte Messung erfolgt knapp unterhalb der Glasübergangstemperatur. Neben der isothermen Spannungsrelaxation wird auch die Spannungsentwicklung während der Heizprozesse gemessen. Bei den Heizprozessen treten neben thermischen Spannungen auch Spannungsrelaxationen auf, die durch eine irreversible Relaxation oder eventuell auch durch eine anelastische Relaxation verursacht sein können. Die aus den Spannungsrelaxationen berechneten Werte für die anfängliche Viskosität und deren zeitliche Zunahme werden mit Literaturwerten für andere massive metallene Gläser verglichen. Es ergibt sich dabei eine gute Übereinstimmung für die Größenordnung der Viskositäten.

Insgesamt kann abschließend für den ersten Teil der Arbeit festgestellt werden, daß mit der Methode zur Messung mechanischer Spannungen mit hoher Empfindlichkeit kleine relative Volumenänderungen in den Zr-Al-Ni-Cu-Multikomponentenschichten untersucht werden können, die bei der Relaxation und Kristallisation auftreten. Das Meßverfahren ermöglicht

Untersuchungen der Spannungsrelaxation und Viskosität in der Nähe der Glasübergangs. Es können Änderungen der mechanischen Spannungen beim Erreichen des Glasübergangs deutlich aufgelöst werden. Aus den Messungen ergeben sich neue Erkenntnisse über das Relaxations- und Kristallisationsverhalten von Multikomponentengläsern.

Im zweiten Teil der Arbeit wird über die Relaxation, Entmischung und Nanokristallisation in amorphen Ta-Si-N-Schichten berichtet. Durch die Kombination verschiedener Untersuchungsmethoden werden dabei die strukturellen Änderungen in den Schichten charakterisiert. Es wird zunächst auf die technologischen Anwendungsmöglichkeiten der ternären amorphen dünnen Schichten als Diffusionsbarrieren eingegangen. Ternäre amorphe $\text{Ta}_{40}\text{Si}_{14}\text{N}_{46}$ -Schichten zeichnen sich aufgrund ihrer hohen Stabilität als Diffusionsbarrieren gegen eine Kupfer-Diffusion besonders aus. Es werden wissenschaftliche Fragestellungen formuliert, die an den amorphen Ta-Si-N-Schichten untersucht werden können. Untersuchungen der Entmischung und Nanokristallisation in dünnen Schichten sind aus wissenschaftlicher und technologischer Sicht interessant und können dazu beitragen, den Mechanismus zu verstehen, der bei hohen Temperaturen zum Versagen der Diffusionsbarrieren führt.

Ein Ziel der Arbeit war die Herstellung amorpher Diffusionsbarrieren mit einer Zusammensetzung, die möglichst nah bei der Referenz-Zusammensetzung $\text{Ta}_{40}\text{Si}_{14}\text{N}_{46}$ liegt. Dazu werden Ta-Si-N-Schichten durch ein reaktives Sputterverfahren bei verschiedenen Prozeßparametern hergestellt. Es werden RBS-Messungen von diesen verschiedenen Sputterschichten quantitativ ausgewertet, um deren Zusammensetzungen zu bestimmen. Durch die vorliegenden RBS-Untersuchungen wird gezeigt, daß Prozeßparameter gefunden werden können, bei denen die Zusammensetzung der Schicht nah an der Referenzprobe liegt.

Durch die neu entwickelte Herstellungsmethode ist es möglich, Messungen der mechanischen Spannungen an diesen Schichten durchzuführen. Amorphe $\text{Ta}_{41}\text{Si}_{11}\text{N}_{48}$ -Schichten wachsen auf Si(100) unter Druckspannungen von bis zu $-0,3$ GPa auf, die mit dem „Atomic Peening - Modell“ gedeutet werden können. Die Messungen der mechanischen Spannungen als Funktion der Temperatur zeigen neben Spannungsrelaxationen, die ähnlich wie bei den amorphen Zr-Al-Ni-Cu-Schichten gedeutet werden können, auch neue Effekte bei hohen Temperaturen, die auf eine Entmischung in den Schichten zurückgeführt werden können. Es werden zwei verschiedene Relaxationsprozesse bei unterschiedlichen Temperaturen beobachtet. Bei niedrigen Temperaturen zwischen 410 K und 515 K liegen die Spannungsrelaxationen in der gleichen Größenordnung wie die thermischen Spannungen. Die Spannungsrelaxationen bei Temperaturen zwischen 600 K und 950 K führen zu einer wesentlich stärkeren Abnahme der

Druckspannungen. Als Prozesse, die zu einem Abbau von Druckspannungen führen, werden ein Ausheilen von Überschußvolumen und ein inhomogenes Fließen diskutiert. Ab einer Temperatur von 1050 K wird ein Abknicken der Spannungskurve und eine Zunahme von Druckspannungen beobachtet. Die Druckspannungen, die zusätzlich zu den thermischen Spannungen auftreten, werden durch einen Entmischungsprozeß gedeutet, der zu einer Volumenzunahme führt. Als Möglichkeit zur Deutung der Volumenzunahme wird ein Entmischungsvorgang angenommen, der vorwiegend über eine Silizium-Diffusion abläuft. Bei dieser Entmischung wäre zu erwarten, daß in den Gebieten, in die die Siliziumatome hineindiffundieren kompressive Spannungen entstehen. Aufgrund der geringeren Beweglichkeit der Tantalatome werden diese kompressiven Spannungen nicht vollständig durch eine Relaxation in den Gebieten kompensiert, aus denen die Siliziumatome herausdiffundiert sind. Für eine Deutung der Zunahme der Druckspannungen durch einen Entmischungsprozeß sprechen Untersuchungen mit anomaler Kleinwinkelröntgenstreuung (ASAXS) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Diese Untersuchungen sind an amorphen $\text{Ta}_{40}\text{Si}_{14}\text{N}_{46}$ -Schichten durchgeführt worden, die von T. Kacsich und S. Gasser aus der Arbeitsgruppe von M.A. Nicolet⁵⁰ präpariert worden sind.

Die Untersuchungen mit anomaler Kleinwinkelstreuung werden an der Ta-L_{III}-Kante durchgeführt. Durch eine Separation der bei verschiedenen Energien in Kantennähe gemessenen Streukurven wird nachgewiesen, daß der in der Kleinwinkelstreuung beobachtete Streukontrast hauptsächlich durch chemische Inhomogenitäten in der Tantalkonzentration hervorgerufen wird. In den separierten Streukurven wird für dünne amorphe $\text{Ta}_{40}\text{Si}_{14}\text{N}_{46}$ -Schichten, die bei 1073 K eine Stunde lang ausgelagert worden sind, ein deutlich stärkerer Streukontrast als bei der amorphen Ausgangsprobe beobachtet. Die separierten Streukurven enthalten ausgeprägte Korrelationsmaxima, aus denen kleine Korrelationslängen von 2,7 nm abgeschätzt werden. Die berechnete Korrelationslänge paßt gut zu den Korrelationsabständen von Strukturen, die in den TEM-Bildern beobachtet werden. In den TEM-Bildern werden auch in der Hochauflösung keine kristallinen Anteile festgestellt, woraus geschlossen wird, daß die Schicht vollständig amorph ist. Auch durch Messungen mit Röntgenweitwinkelbeugung (XRD) wird diese Aussage im Rahmen der Nachweisempfindlichkeit bestätigt. Aus den vorliegenden Resultaten kann daher geschlossen werden, daß bei 1073 K eine Entmischung in den Schichten abläuft. Es wird in der Arbeit die Möglichkeit diskutiert, wie eine Phasenseparation in den Schichten über eine spinodale Entmischung ablaufen könnte. Allerdings kann

⁵⁰ California Institute of Technology, Pasadena, USA

durch die vorliegenden Resultate nicht geschlossen werden, ob ein spinodaler Ausscheidungsmechanismus vorliegt. Untersuchungen zur Zeitabhängigkeit der Entmischung ergeben, daß die Streuquerschnitte von Proben, die für unterschiedlich lange Zeiten bei 1073 K ausgelagert worden sind, stark und unsystematisch mit zunehmender Zeit schwanken. Falls dieses Resultat durch die vorgeschlagenen in-situ Messungen bestätigt würde, würde es gegen eine spinodale Entmischung sprechen. Aus den Messungen ergibt sich eine systematische Zunahme des Korrelationsabstands mit zunehmender Zeit. Es wird ein Zeitgesetz $\lambda \propto t^{-\alpha}$ angepaßt und dabei ein sehr kleiner Exponent von $\alpha = 0,05$ ermittelt.

Untersuchungen an Schichten, die bei höheren Temperaturen ausgelagert worden sind, ergeben eine systematische Verschiebung des Korrelationsmaximums zu kleineren Q-Werten sowie eine Zunahme des Streuquerschnitts mit zunehmender Temperatur. Ob sich die Temperaturabhängigkeit der Korrelationslänge entsprechend den Vorhersagen der Cahn-Hilliard-Theorie beschreiben läßt, müßte durch weitere Messungen überprüft werden.

Aus TEM- und XRD-Untersuchungen an einer bei 1173 K ausgelagerten Schicht, kann geschlossen werden, daß der Entmischung eine Nanokristallisation nachfolgt. Es kann dabei nachgewiesen werden, daß sich eine kubische Ta-N-Phase bildet. In der Schicht werden zusätzlich sehr große Strukturen mit Durchmessern von 75 nm bis 100 nm nachgewiesen, die durch eine EDX-Analyse genauer untersucht werden. Es werden die Möglichkeiten diskutiert, daß sich diese Strukturen entweder schon bei der Präparation der dünnen Schicht bilden, oder, daß sie bei einem Entmischungsvorgang entstehen. Zur Deutung des letzteren Vorschlags könnte angenommen werden, daß eine zweite Mischungslücke existiert und daß über eine spinodale Entmischung sehr langwellige Strukturen entstehen. Für eine Klärung der Bildung dieser großen Strukturen wären auch weitere Untersuchungen erforderlich. Neben TEM-Untersuchungen könnten SAXS-Messungen bei möglichst kleinen Energien durchgeführt werden, um Streuquerschnitte bei kleineren Q-Werten bestimmen zu können.

In den bei Temperaturen von 950°C und 1000°C kristallisierten Schichten werden kleine Nanokristalle beobachtet, die einer kubischen Ta-N-Phase zugeordnet werden können, und es sind größere Nanokristalle vorhanden, die zu einer hexagonalen Ta₅Si₃-Phase gehören. Ein Vergleich von TEM- und XRD-Untersuchungen belegt, daß die Nanokristalle näherungsweise als kugelförmige Objekte beschrieben werden können. Durch Experimente mit Neutronenstreuung werden ähnliche Korrelationsabstände bei kleinen Q-Werten wie durch die Kleinkwinklröntgenstreuung bestimmt. Es wird diskutiert, warum sich andere Phasen bilden als

nach dem Gleichgewichtsphasendiagramm zu erwarten wäre. Es wird angenommen, daß vor der Kristallisation eine Phasenseparation stattfindet, bei der zunächst zwei unterschiedliche amorphe Phasen entstehen, bis eine Bildung der kristallinen Phasen erfolgt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß in amorphen $\text{Ta}_{40}\text{Si}_{14}\text{N}_{46}$ -Schichten bei Temperaturen zwischen 1073 K und 1273 K komplexe Prozesse ablaufen, wie eine Phasenseparation und eine nachfolgende Nanokristallisation. Diese Prozesse führen zu einer Bildung von Strukturen mit charakteristischen Ausdehnungen und wirken sich auf die mechanischen Spannungen in den Schichten aus. Durch die Analyse der strukturellen Änderungen und der mechanischen Spannungen werden grundlegende Fragestellungen zu Entmischungs- und Kristallisationsvorgängen in den ternären amorphen Schichten untersucht, die auch für technologische Anwendungen der $\text{Ta}_{40}\text{Si}_{14}\text{N}_{46}$ -Schichten als Diffusionsbarrieren relevant sind. Die Untersuchungen zeigen, daß die Stabilität der Diffusionsbarrieren bereits unterhalb der Kristallisationstemperatur durch eine Entmischung mit nachfolgender Nanokristallisation begrenzt ist.

6 Anhang

6.1 Berechnung relativer Volumenänderungen

Für eine Abschätzung der relativen Volumenänderungen in dünnen Schichten wird das biaxiale Spannungsmodell benutzt. Für isotrope biaxiale Spannungen gilt für die Dehnungen der Schicht nach [75]:

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = -\frac{1-\nu_f}{2\nu_f} \varepsilon_{zz} \quad \text{Gleichung 6.1}$$

Dabei werden durch ε_{xx} und ε_{yy} die Dehnungen in der Schicht, durch ε_{zz} die Dehnung senkrecht zur Schicht und durch ν_f die Poisson-Zahl der Schicht bezeichnet. Die relative Volumenänderung ergibt sich zu:

$$\frac{\Delta V}{V} = -(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) \quad \text{Gleichung 6.2}$$

Das negative Vorzeichen bedeutet an dieser Stelle, daß eine Zugspannung ($\sigma > 0$) zu einer Abnahme des Volumens führt. Einsetzen von Gleichung 6.1 in Gleichung 6.2 ergibt zusammen mit dem Hook'schen Gesetz

$$\sigma = \sigma_{xx} = \frac{E_f}{1-\nu_f} \varepsilon_{xx} \quad , \quad E_f: \text{Elastizitätsmodul, } \sigma: \text{mechanische Spannung} \quad \text{Gleichung 6.3}$$

folgenden Zusammenhang zwischen der Volumenänderung und den mechanischen Spannungen:

$$\boxed{\frac{\Delta V}{V} = -(2-4\nu_f) \frac{\sigma}{E_f}} \quad \text{Gleichung 6.4}$$

6.2 Berechnung der Viskosität dünner Schichten aus der Spannungsrelaxation

Die theoretischen Überlegungen von Witvrouw und Spaepen sind im folgenden zusammengefaßt und ergänzt worden [27]:

Die Newton'sche Viskosität ist über das Verhältnis von Schubspannung τ zu Scherrate $\dot{\gamma}$ definiert. Diese Größen können nach der Theorie der plastischen Verformung in eine vergleichbare Spannung σ_V und eine vergleichbare plastische Dehnungsänderung $\dot{\varepsilon}_V^{pl}$ umgerechnet werden. Dabei sind die einachsigen vergleichbaren Spannungs- und Dehnungszustände

dadurch definiert, daß durch sie die gleiche spezifische Dissipationsarbeit $\sigma_v \cdot d\varepsilon_v^{pl}$ geleistet wird, wie im dazu äquivalenten allgemeinen mehrachsigen Spannungszustand. Der entsprechende Zusammenhang $\sigma_v = \sigma$, $\dot{\varepsilon}_v^{pl} = 2 \cdot \dot{\varepsilon}_x^{pl}$ zwischen den biaxialen Spannungen σ bzw. Dehnungsänderungen $\dot{\varepsilon}_x^{pl}$ zu den vergleichbaren Spannungs- und Dehnungsänderungen kann benutzt werden, um dann einen direkten Zusammenhang zwischen der Viskosität und den experimentell zugänglichen Meßgrößen zu bekommen:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{\sigma_v / \sqrt{3}}{\dot{\varepsilon}_v^{pl} \cdot \sqrt{3}} = \frac{\sigma}{3 \cdot 2 \dot{\varepsilon}_x^{pl}} \quad \text{Gleichung 6.5}$$

Für einen isothermen Fließprozeß sind die Summe aus elastischer und plastischer Dehnung zeitlich konstant, weil die Länge der dünnen Schicht durch deren Haftung auf dem Substrat fest vorgegeben ist.

$$\dot{\varepsilon}_x^{pl} + \dot{\varepsilon}_x^{el} = 0 \quad \text{für } T = \text{const} \quad \text{Gleichung 6.6}$$

Der elastische Dehnungsanteil ergibt sich nach dem Hook'schen Gesetz aus

$$\sigma = \frac{E}{1 - \nu} \varepsilon_{el} \quad \text{Gleichung 6.7}$$

Einsetzen von Gleichung 6.5 und Gleichung 6.7 in Gleichung 6.6 ergibt nach Integration:

$$\ln\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right) = - \frac{1}{6} \frac{E_f}{1 - \nu_f} \int_0^t \frac{dt'}{\eta(t')} \quad \text{Gleichung 6.8}$$

7 Literaturverzeichnis

- [1] R.W. Cahn, *Metallic glasses*, in *Glasses and amorphous materials*, R.W. Cahn, P. Haasen, and E.J. Kramer, Editors. 1991, VCH Verlagsgesellschaft: Weinheim. p. 495-543.
- [2] M. Cable, *Metallic glasses*, in *Glasses and amorphous materials*, R.W. Cahn, P. Haasen, and E.J. Kramer, Editors. 1991, VCH Verlagsgesellschaft: Weinheim. p. 6-89.
- [3] A.J. Drehman, A.L. Greer und D. Turnbull, *Bulk formation of metallic glass: Pd₄₀Ni₄₀P₂₀*, Appl. Phys. Lett. **41**, 716-717 (1982)
- [4] A. Inoue, T. Zhang und T. Masumoto, *Zr-Al-Ni amorphous alloys with high glass transition temperature and significant supercooled liquid region*, Mater. Trans., JIM **31**, 177-183 (1990)
- [5] A. Inoue, A. Kato, T. Zhang, S.G. Kim und T. Masumoto, *Mg-Cu-Y amorphous alloys with high mechanical strength produced by a metallic mold casting method*, Mater. Trans., JIM **32**, 609-616 (1991)
- [6] A. Inoue, T. Zhang, Nishiyama, K. Ohba und T. Masumoto, *Preparation of 16 mm diameter rod of amorphous Zr₆₅Al_{7.5}Ni₁₀Cu_{17.5} alloy*, Mat. Trans. JIM **34**, 1234-1237 (1993)
- [7] A. Inoue, N. Nishiyama und T. Matsuda, *Preparation of bulk glassy Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ alloy of 40 mm in diameter by water quenching*, Mater. Trans. JIM **37**, 181 (1996)
- [8] A. Inoue, T. Negishi, H.M. Kimura, T. Zhang und A.R. Yavari, *High packing density of Zr- and Pd-based bulk amorphous alloys*, Mat. Trans. JIM **39**, 318-321 (1998)
- [9] X.H. Lin und W.L. Johnson, *Formation of Ti-Zr-Cu-Ni bulk metallic glasses*, J. Appl. Phys. **78**, 6514-6519 (1995)
- [10] A. Peker und W.L. Johnson, *A highly processable metallic glass: Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5}*, Appl. Phys. Lett. **63**, 2342-2344 (1993)
- [11] W.L. Johnson, *Bulk glass-forming metallic alloys: science and technology*, in *MRS Bulletin*. 1999.

- [12] A. Inoue, *Mechanical properties and thermal stability of Ti- and Al-based amorphous wires prepared by a melt extraction method*, Mat. Trans. JIM **36**, 858-865 (1995)
- [13] E. Kolawa, J.M. Molarius, C.W. Nieh und M.A. Nicolet, *Amorphous Ta-Si-N thin-film alloys as diffusion barriers in Al/Si metallizations*, J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 3006-3010 (1990)
- [14] E. Kolawa, J.S. Chen, J.S. Reid, P.J. Pokela und M.A. Nicolet, *Tantalum-based diffusion barriers in Si/Cu VLSI metallizations*, J. Appl. Phys. **70**, 1369-1373 (1991)
- [15] X. Sun, J.S. Reid, E. Kolawa und M.A. Nicolet, *Reactively sputtered Ti-Si-N films I. physical properties*, J. Appl. Phys. **81**, 656-663 (1997)
- [16] X. Sun, J.S. Reid, E. Kolawa und M.A. Nicolet, *Reactively sputtered Ti-Si-N films II. diffusion barriers for Al and Cu metallizations on Si*, J. Appl. Phys. **81**, 664-671 (1997)
- [17] J.S. Reid, E. Kolawa, R.P. Ruiz und M.A. Nicolet, *Evaluation of amorphous (Mo,Ta,W)-Si-N diffusion barriers for <Si>/Cu metallizations*, Thin Solid Films **236**, 319-324 (1993)
- [18] Y.J. Lee, B.S. Suh, M.S. Kwon und C.O. Park, *Barrier properties and failure mechanism of Ta-Si-N thin films for Cu interconnection*, J. Appl. Phys. **85**, 1927-1934 (1999)
- [19] J.A. Forrest, K. Dalnoki-Veress, J.R. Stevens und J.R. Dutcher, *Effect of free surfaces on the glass transition temperature on thin polymer films*, Phys. Rev. Lett. **77**, 2002-2005 (1996)
- [20] J.A. Forrest, K. Dalnoki-Veress und J.R. Dutcher, *Interface and chain confinement effects on the glass transition temperature of thin polymer films*, Phys. Rev. E **56**, (1997)
- [21] T. Egami, *Structural relaxation phenomena in amorphous alloys*, in *Amorphous metals and semiconductors*, P. Haasen and R.I. Jaffee, Editors. 1985, Pergamon press: Oxford.
- [22] C. Nagel, K. Rätzke, E. Schmidtke, J. Wolff, U. Geyer und F. Faupel, *Free-volume changes in the bulk metallic glass $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ and the undercooled liquid*, Phys. Rev. B **57**, 10224-10227 (1998)

- [23] C. Nagel, K. Rätzke, E. Schmidtke, F. Faupel und W. Ulfert, *Positron-annihilation studies of free-volume changes in the bulk metallic glass $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ during structural relaxation at the glass transition*, Phys. Rev. B **60**, 1-5 (1999)
- [24] K. Russew, B.J. Zappel und F. Sommer, *Nonisothermal viscous flow behaviour of $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ glassy alloy considered as a free volume related phenomenon*, Scr. Met. et Mat. **32**, 271-276 (1995)
- [25] B. Damaschke und K. Samwer, *Thermal expansion measurement of glass-forming alloys in the melt and the undercooled state under microgravity conditions*, Appl. Phys. Lett. **75**, 2220-2222 (1999)
- [26] A. Witvrouw und F. Spaepen, *Viscosity and elastic constants of amorphous Si and Ge*, J. Appl. Phys. **74**, 7154-7161 (1993)
- [27] A. Witvrouw und F. Spaepen, *The viscosity of amorphous Pd-Si and Pd-Si/Pd-Si-Fe multilayers determined from stress relaxation in thin films on a substrate*, J. Appl. Phys. **75**, 1456-1462 (1994)
- [28] S. Schneider, U. Geyer, P. Thiyagarajan, R. Busch, R. Schulz, K. Samwer und W.L. Johnson, *Phase separation and crystallization in the bulk amorphous $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ alloy*, Mat. Sci. Forum **225-227**, 59-64 (1996)
- [29] S. Schneider, P. Thiyagarajan und W.L. Johnson, *Formation of nanocrystals based on decomposition in the $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ alloy*, Appl. Phys. Lett. **68**, 493-495 (1996)
- [30] T. Kacsich und M.A. Nicolet, *Copper metallization layers on bismuth-telluride substrates: effectiveness of Ct, Pt, and $Ta_{40}Si_{14}N_{46}$ thin films as diffusion barriers*, in *Adv. Int. and Cont. Mat. and Proc. f. Fut. Int. Circ. Symposium Mater. Res. Soc.* 1998: Warrendale, PA, USA. p. 537.
- [31] Smith, *Thin-Film Deposition*, McGraw-Hill, Inc., New York 1995
- [32] A. Segmüller, *Observation of X-ray interferences on thin films of amorphous silicon*, Thin Solid Films **18**, 287-294 (1973)

-
- [33] A. Segmüller, *Automatic x-ray diffraction measurement of the lattice curvature of substrate wafers for the determination of linear strain patterns*, J. Appl. Phys. **51**, 6624-6230 (1980)
- [34] M. Moske, *Mechanische Spannungen als Sonde für Schichtwachstum und Schichtreaktionen*, Habilitationsschrift, 1997
- [35] J.F. Geisz, T.F. Kuech, M.G. Lagally, F. Cardonne und R.M. Potemski, *Film stress of sputtered W/C multilayers and strain relaxation upon annealing*, J. Appl. Phys. **75**, 1530-1533 (1994)
- [36] M. Moske und K. Samwer, *New UHV dilatometer for precise measurements of internal stresses in thin binary-alloy films from 20 to 750 K*, Rev. Sci. Instrum. **59**, 2012-2017 (1988)
- [37] R. Koch, H. Leonhard, G. Thurner und R. Abermann, *A UHV compatible thin film stress-measuring apparatus based on the cantilever beam principle*, Rev. Sci. Instrum. **61**, 3859-3862 (1990)
- [38] J.W. Gerlach, T. Kraus, S. Sienz, M. Moske, M. Zeitler und B. Rauschenbach, *Highly sensitive in-situ monitoring of mechanical stress during ion-beam assisted deposition of thin titanium nitride films*, Surface Coatings and Technology **103-104**, 281-286 (1998)
- [39] M. Bicker, U.v. Hülsen, U. Laudahn, A. Pundt und U. Geyer, *Optical deflection setup for stress measurements in thin films*, Review of Scientific Instruments **69**, 460-462 (1998)
- [40] D. Sander, A. Enders und J. Kirschner, *A simple technique to measure stress in ultra-thin films during growth*, Rev. Sci. Instrum. **66**, 4734-4735 (1995)
- [41] A.J. Schell-Sorokin und R.M. Tromp, *Mechanical stresses in (sub)monolayer epitaxial films*, Phys. Rev. Lett. **64**, 1039-1042 (1990)
- [42] P.A. Flinn, D.S. Gardner und W.D. Nix, *Measurement and Interpretation of stress in aluminium-based metallization as a function of thermal history*, IEEE Trans. on El. Dev. **ED-34**, 689-699 (1987)
- [43] M. Bicker, *Messung von mechanischen Spannungen in dünnen Schichten mit einer Zwei-Strahl-Lichtzeigerdetektion*, Diplomarbeit, 1996

- [44] U.v. Hülßen, *Schichtwachstum, Relaxation und Kristallisation kokondensierter amorpher Cu-Ti-Schichten*, Dissertation, 1998
- [45] A. Witvrouw und F. Spaepen, *Determination of the plane stress elastic constants of thin films from substrate curvature measurements: Applications to amorphous metals*, J. Appl. Phys. **73**, 7344-7350 (1993)
- [46] A.L. Shull und F. Spaepen, *Measurements of stress during vapor deposition of copper and silver thin films and multilayers*, J. Appl. Phys. **80**, 6243-6256 (1996)
- [47] M. Moske, *Mechanische Spannungen in amorphen ZrCu- und ZrCo- Aufdampfschichten*, Dissertation, Göttingen 1988
- [48] S. Dina, *Intrinsische mechanische Spannungen während des Wachstums amorpher TbCo- und CuTi- Aufdampfschichten*, Dissertation, Göttingen 1992
- [49] M.E. Weiss, *Messung mechanischer Spannungen während der Gefügeänderung von granularen AgCo-Schichten*, Diplomarbeit, Augsburg 1995
- [50] O. Müller, *Mechanische Spannungen und elektrische Transporteigenschaften von amorphen $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ -Schichten*, Diplomarbeit, Augsburg 1996
- [51] H. Nakajima, W. Sprengel und K. Nonaka, *Diffusion in Quasicrystal and amorphous alloy with wide supercooled liquid phase*, Int. Conf. on Diffusion in Materials-DIMAT'96 (1996)
- [52] A. Inoue, T. Zhang, N. Nishiyama, K. Ohba und T. Masumoto, *Extremely wide supercooled liquid region and large glass-forming ability in $Zr_{65-x}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni_{10}Be_x$ amorphous alloys*, Mat. Sci. and Eng. A **179/180**, 210-214 (1994)
- [53] A. Regenbrecht, *Bildungsbereich amorpher CoZr- und CuZr-Aufdampfschichten bei Variation der Substrattemperatur*, Dissertation, Göttingen 1988
- [54] R.A. Powell und S. Rossnagel, *PVD for microelectronics: sputter deposition applied to semiconductor devices*, Academic Press, London 1999
- [55] L.R. Doolittle, Nucl. Instr. Meth. **B9**, 344 (1985)
- [56] R. Behrisch, *Sputtering by particle bombardment I*, Springer, 1981
- [57] Behrisch, *Sputtering by particle bombardment II*, Springer, 1983

- [58] Behrisch, *Sputtering by particle bombardment III*, Springer, 1991
- [59] J.A. Thornton und D.W. Hoffman, *Stress-related effects in thin films*, Thin Solid Films **171**, 5-31 (1989)
- [60] P.J. Ford, G.A. Saunders und E.F. Lambson, *Pressure Dependence of elastic constants of amorphous selenium near the glass transition region*, Physica scripta **36**, 894-897 (1987)
- [61] K. Samwer, R. Busch und W.L. Johnson, *Change of compressibility at the glass transition and Prigogine-defay ratio in ZrTiCuNiBe alloys*, Phys. Rev. Lett. **82**, 580-583 (1999)
- [62] R. Abermann und R. Koch, *In situ study of thin film growth by internal stress measurement under ultrahigh vacuum conditions: Silver and Copper under the influence of oxygen*, Thin Solid Films, 65-76 (1986)
- [63] R. Koch, *The intrinsic stress of polycrystalline and epitaxial thin metal films*, J. Phys.: Condens. Matter **6**, 9519-9550 (1994)
- [64] M. Moske und K. Samwer, *The origin of internal stresses in amorphous transition metal alloy films*, Z. Phys. B - Condensed Matter **77**, 3-9 (1989)
- [65] C.W. Mays, J.S. Vermaak und D. Kuhlmann-Wilsdorf, *On surface stress and surface tension, II. determination of the surface stress of gold*, Surf. Sci. **12**, 134 (1968)
- [66] U. Geyer, *Aspekte der atomaren Kinetik in metallenen Gläsern*, Habilitationsschrift, 1997
- [67] R.C. Cammarata, *Stress effects in thin films*, Prog. Surf. Sci. **46**, 46 (1994)
- [68] H. Windischmann, *Intrinsic stress in sputter-deposited thin films*, Crit. Rev. in Sol. Stat. and Mat. Sci. **17**, 547-596 (1992)
- [69] R.D. Bland, G.J. Kolminiak und D.M. Mattox, *Effect of ion bombardment during deposition on thick metal on ceramic deposits*, J. Vac. Sci. Technol. **11**, 671-674 (1974)
- [70] H. Windischmann, *An intrinsic stress scaling law for polycrystalline thin films prepared by ion beam sputtering*, J. Appl. Phys. **62**, 1800-1806 (1987)
- [71] R.W. Hoffman, *The mechanical properties of thin condensed films*, Physics of thin films **3**, 211-273 (1966)

- [72] R.W. Hoffman, *Stresses in thin films: the relevance of grain boundaries and impurities*, Thin Solid Films **34**, 185-190 (1976)
- [73] F.A. Doljack und R.W. Hoffman, *The origin of stress in thin nickel films*, Thin Solid Films **12**, 71-74 (1972)
- [74] P. Chaudhari, *Grain growth and stress relief in thin films*, J. Vac. Sci. & Techn. **9**, 520-522 (1971)
- [75] H. Ullmaier, *Mechanische Spannungen in dünnen Filmen und deren Relaxation*, in *Dünne Schichten und Schichtsysteme*, W. Schilling and W. Zinn, Editors. 1986, Forschungszentrum Jülich GmbH, Zentralbibliothek: Jülich.
- [76] S. Dina, *Intrinsische mechanische Spannungen während des Wachstums amorpher TbCo- und CuTi- Aufdampfschichten*, Dissertation, 1993
- [77] M. Murakami, T.-S. Kuan und I.A. Blech, *Treatise on materials science and technology*, Academic Press. Inc., 1982
- [78] H.H. Over, O. Knotek und E. Lugscheider, *Elastische Eigenschaften von einkristallinem Silizium in Abhängigkeit von der Temperatur und der Versetzungsdichte*, Z. Metallkunde **73**, 552-557 (1982)
- [79] D'Ans und Lax, *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, Springer Verlag, Berlin 1967
- [80] L. Kempen, *Entwicklung eines dynamischen Meßverfahrens zur Bestimmung mechanischer Eigenschaften dünner Schichten*, Dissertation, Braunschweig 1996
- [81] A. Masuhr, T.A. Waniuk, R. Busch und W.L. Johnson, *Time scales for viscous flow, atomic transport, and crystallization in the liquid and supercooled liquid states of $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$* , Phys. Rev. Lett. **82**, 2290-2293 (1999)
- [82] R. Rambousky, M. Moske und K. Samwer, *Dynamic mechanical analysis of ZrAlCu-alloys at and above the glass transition temperature*, Mat. Sci. for. **179-181**, 761-766 (1995)
- [83] U. Geyer, S. Schneider, W.L. Johnson, Y. Qiu, T.A. Tombrello und M.P. Macht, *Atomic diffusion in the supercooled liquid and glassy state of the $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.8}Ni_{10}Be_{22.5}$ alloy*, Phys. Rev. Lett. **75**, 2364-2367 (1995)

- [84] Y.-P. Tang, U. Geyer, R. Busch, W.L. Johnson und Y. Wu, *Diffusion mechanism in metallic supercooled liquids and glasses*, Nature **402**, 160-162 (1999)
- [85] G.W. Scherer, *Glass formation and relaxation*, in *Glasses and amorphous materials*, R.W. Cahn, P. Haasen, and E.J. Kramer, Editors. 1991, VCH Verlagsgesellschaft: Weinheim. p. 121-173.
- [86] A.L. Greer, *Structural relaxation and atomic transport in amorphous alloys*, in *Rapidly solidified alloys*, H.H. Liebermann, Editor. 1993, Marcel Dekker, Inc.: New York. p. 269-301.
- [87] T. Zhang, A. Inoue und T. Masumoto, *Amorphous Zr-Al-TM (TM=Co,Ni,Cu) alloys with significant supercooled liquid region over 100 K*, Mat. Trans. JIM **32**, 1005-1010 (1991)
- [88] A. Van den Beukel und J. Sietsma, *The glass transition as a free volume related kinetic phenomenon*, Acta metall. mater. **1990**, 383-389 (1990)
- [89] F. Spaepen, *Substrate curvature resulting from the capillary forces of a liquid drop*, J. Mech. Phys. Solids **44**, 675-681 (1996)
- [90] K. Ohsaka, S.K. Chung, W.K. Rhim, A. Peker, D. Scruggs und W.L. Johnson, *Specific volumes of the $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ alloy in the liquid, glass, and crystalline states*, Appl. Phys. Lett. **70**, 726-728 (1997)
- [91] F. Spaepen, S.S. Tsao und T.W. Wu, *Creep and brittle fracture of metallic glasses*, in *Amorphous metals and semiconductors*, P. Haasen and R.I. Jaffee, Editors. 1985, Pergamon Press: Oxford. p. 365-378.
- [92] F. Spaepen, *A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses*, Acta Metal. **25**, 407-415 (1977)
- [93] A. Masuhr, *Viscous flow and crystallization of bulk metallic glass forming liquids*, Pasadena, California 1999
- [94] A.I. Taub und F. Spaepen, *The kinetics of structural relaxation of a metallic glass*, Acta Metall. **28**, 1781-1788 (1980)

- [95] M. Weiss, M. Moske und K. Samwer, *Kohlrausch exponent of amorphous $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ determined by anelastic relaxation measurements*, Appl. Phys. Lett. **69**, 3200-3202 (1996)
- [96] M. Weiss, M. Moske und K. Samwer, *Anelastic relaxation behavior and thermal stability of undercooled metallic melts in the amorphous $Zr_{65}Al_xCu_{35-x}$ system*, Phys. Rev. B **58**, 9062-9066 (1998)
- [97] R. Busch, *The supercooled liquid of the bulk metallic glass forming $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ alloy on long time scales*, Mat. Sci. For. **269-272**, 577-582 (1998)
- [98] R. Busch und W.L. Johnson, *The kinetic glass transition of the $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ bulk metallic glass former - supercooled liquids on long time scales*, Appl. Phys. Lett. **72**, 2695-2697 (1998)
- [99] S.M. Gasser, *High-temperature contact metallization to semiconductors*, preprint (1999)
- [100] J.S. Reid, *Amorphous ternary diffusion barriers for silicon metallizations*, PHD thesis, Pasadena, California 1995
- [101] C.-U. Pinnow, *Analyse der Nanokristallisation von dünnen amorphen Ta-Si-N und Ti-Si-N Schichten*, Diplomarbeit, Göttingen 1999
- [102] J.S. Morgan, W.A. Bryden, T.J. Kistenmacher, S.A. Ecelberger und T.O. Poehler, *Single-phase aluminum nitride films by dc-magnetron sputtering*, J. Mater. Res. **5**, 2677-2681 (1990)
- [103] X. Sun, *I. Reactively sputtered Ti-Si-N films for diffusion barrier applications II. Oxidation, diffusion and crystallization of an amorphous $Zr_{60}Al_{15}N_{25}$ alloy*, Pasadena, California 1997
- [104] W.J. Dauksher, D.J. Resnick, K.D. Cummings, J. Baker, R.B. Gregory, N.D. Theodore, J.A. Chan, W.A. Johnson, C.J. Mogab, M.A. Nicolet und J.S. Reid, *Methods for fabricating a low stress x-ray mask using anneable amorphous refractory compounds*, J. Vac. Sci. & Technol. B **13**, 3103-3108 (1995)

- [105] H.G. Haubold, *Einführung in die Röntgenkleinwinkelstreuung*, in 27. IFF-Ferienkurs "Streuungsmethoden zur Untersuchung kondensierter Materie". 1996: Forschungszentrum Jülich.
- [106] A. Guinier und G. Fournet, *Small angle scattering of x-rays*, John Wiley, New York 1955
- [107] O. Glatter, *Small angle x-ray scattering*, Academic Press, London 1982
- [108] O. Glatter, *Modern methods of data analysis in small-angle scattering and light scattering*, in *Modern aspects of small-angle scattering*, H. Brumberger, Editor. 1995, Kluwer academic publishers: Boston, London. p. 107-180.
- [109] A.D. Sequeira, J.S. Pedersen und G. Kostorz, *The anisotropy of metallic systems - analysis of small angle scattering data*, in *Modern aspects of small-angle scattering*, H. Brumberger, Editor. 1995, Kluwer academic publishers. p. 267-297.
- [110] R.K. Crawford, P. Thiyagarajan, J.E. Epperson, F. Trouw, R. Kleb, D. Wozniak und D. Leach. *The new small-angle diffractometer SAND at IPNS*, in *13th meeting of the international collaboration on advanced neutron sources*, 1995, Villigen, Schweiz: Paul-Scherrer Institut.
- [111] E.L. Huston, J.W. Cahn und J.E. Hilliard, *Spinodal decomposition during continuous cooling*, Acta Metall. **14**, 1053-1062 (1966)
- [112] S. Schneider, P. Thiyagarajan, U. Geyer und W.L. Johnson, *Crystallization pathway in the bulk metallic glass $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$* , Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **455**, 295-300 (1997)
- [113] J.S. Langer, M. Baron und H.D. Miller, *New computational method in the theory of spinodal decomposition*, Phys. Rev. A **11**, 1417-1429 (1974)
- [114] M. Atzmon, D.A. Kessler und D.J. Srolovitz, *Phase separation during film growth*, J. Appl. Phys. **72**, 442-446 (1992)
- [115] U. Geyer, U.v. Hülsen und H. Kopf, *Internal interfaces and intrinsic stress in thin amorphous Cu-Ti and Co-Tb films*, J. Appl. Phys. **83**, 1-5 (1998)
- [116] F.A. Shunk, *Constitution of binary alloys*, McGraw-Hill Book Company, New York 1968

-
- [117] P. Andersen, M. Moske, K. Dyrbye und J. Bøttiger, *Stress formation and relaxation in amorphous Ta-Cr films*, Thin Solid Films **340**, 205-209 (1999)

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Gunther von Minnigerode bleibe ich meinen Dank für seine wohlwollende Unterstützung dieser Arbeit und für sein persönliches Interesse schuldig. Er wird mir immer als sehr freundlicher und hilfsbereiter Mensch in Erinnerung bleiben.

Besonders herzlich danke ich Herrn Priv.-Doz. Dr. Ulrich Geyer für die Vergabe der interessanten Aufgabenstellung, für sein persönliches Engagement und seine ständige Hilfsbereitschaft bei der Betreuung dieser Dissertation. Seine sachkundigen Ratschläge, seine uneingeschränkte Unterstützung und viele anregende Diskussionen haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Frau Dr. Susanne Schneider möchte ich für die gute Zusammenarbeit bei den Experimenten mit Kleinwinkelstreuung, für ihr Interesse und ihre persönliche Unterstützung der Arbeit und für viele anregende Diskussionen herzlich danken.

Prof. Dr. Konrad Samwer danke ich für sein Interesse an der Arbeit, für seine Kooperationsbereitschaft und hilfreiche Diskussionen.

Dr. Ulrich von Hülßen danke ich für seine stete Hilfsbereitschaft und sein Engagement bei der gemeinsamen Entwicklung der Meßapparatur. Diese Zusammenarbeit in freundschaftlicher Atmosphäre war für das Gelingen der Spannungsmessungen sehr hilfreich.

Henning Harms danke ich für seine ständige Unterstützung und Diskussionsbereitschaft bei experimentellen und wissenschaftlichen Fragestellungen, durch die er zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen hat. Durch seine Anregungen konnte der Aufbau zur Spannungsmessung verbessert werden. Besonders herzlich danke ich ihm für das sorgfältige Korrekturlesen dieser Arbeit.

Cay-Uwe Pinnow danke ich herzlich für die freundschaftliche Zusammenarbeit bei der gemeinsamen Durchführung und Auswertung von Experimenten, für viele Anregungen und Diskussionen und für seine hilfreichen Korrekturen dieser Arbeit.

Christoph Streng bin ich für die gute kollegiale Zusammenarbeit im Labor und für neue Konstruktionen an der Sputteranlage dankbar.

Dr. Matthias Gimbel danke ich für seine Hilfsbereitschaft bei der Probenherstellung am Kupferboot und für das gründliche Korrekturlesen der Arbeit.

Carsten Mahn gilt mein besonderer Dank für seinen Einsatz beim Aufbau von Sensoren und Meßelektronik, seine Hilfe im Labor und seine Unterstützung bei computertechnischen Fragen.

Frau Kerstin Thöne und den Herren Ludwig Beyland, Hartmut Eichenberg, Elmar Gatzemeier, Axel Bruchmann und Joachim Feist aus der feinmechanischen Werkstatt danke ich für die präzisen und mit viel Sachverstand durchgeführten Konstruktionen von Komponenten zum Aufbau der Sputteranlage und Meßapparatur.

Achim Rehmet danke ich für die kollegiale Zusammenarbeit. Ihm und Volker Zöllmer bin ich für ihre Unterstützung bei den DSC-Messungen sehr dankbar.

Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Gründig danke ich herzlich für seine Unterstützung bei experimentellen Fragestellungen und elektronischen Meßverfahren.

Bei allen Mitgliedern des I. Physikalischen Institut möchte ich mich für die kollegiale und fröhliche Arbeitsatmosphäre bedanken.

Dr. Michael Seibt bin ich für das Einarbeiten in die TEM-Präparation und für sein besonderes Engagement bei der Durchführung der TEM- und EDX-Messungen sehr dankbar.

Prof. M.A. Nicolet und seinen Mitarbeitern Thorsten Kacsich und Stefan Gasser möchte ich für die Präparation von Ta-Si-N-Schichten und für ihr Interesse an den Untersuchungen der Diffusionsbarrieren danken.

Felix Harbsmeier, Dr. Fabrizio Roccaforte, Dr. Sankar Dahr und Prof. Dr. W. Bolse danke ich für ihre nette Hilfsbereitschaft und für die Durchführung der RBS-Messungen am IONAS.

Dr. Günther Goerigk gilt ganz besonderer Dank für die Einweisung und Betreuung der ASAXS-Messungen im Hasylab und für seine ständige Hilfs- und Diskussionsbereitschaft.

P. Thiagarajan, D. Wozniak und E. Lang danke ich für ihre Unterstützung bei den SANS-Messungen.

Besonderer Dank gilt meinen Eltern und meinem Bruder für ihre Unterstützung und ihr Interesse an dieser Arbeit.

Sonja Riedesel danke ich für das sorgfältige Korrekturlesen dieser Arbeit und ihre ständige Unterstützung.

Lebenslauf

Name: Matthias Bicker

Geburtsdatum: 25.08.1970

Geburtsort: Detmold

1977-1981 Grundschule Pottenhausen, Waddenhausen

1981-1990 Gymnasium Lage

1990 Abitur

1990-1991 Zivildienst im „Haus der Diakonie“ in Lage

1991-1993 Physikstudium an der Universität Bielefeld

1993 Vordiplom in Physik

1993-1996 Physikstudium an der Georg-August-Universität Göttingen

1995-1996 Diplomarbeit bei Prof. Dr. G. von Minnigerode mit dem Thema:
„Messung von mechanischen Spannungen in dünnen Schichten mit
einer Zwei-Strahl-Lichtzeigerdetektion“

1996 Diplom in Physik

1996-2000 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Sonderforschungsbereich 345 der
Universität Göttingen

Anfertigen der vorliegenden Dissertation am I. Physikalischen Institut
der Universität Göttingen bei Prof. Dr. G. von Minnigerode und
Priv. Doz. Dr. U. Geyer